TOME 12. N° 7. JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1951.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

LES FRÉQUENCES D'ABSORPTION CH ET LEURS PERTURBATIONS
II. ÉTUDE THÉORIQUE

Par MM. ROBERT CHABBAL et PIERRE BARCHEWITZ,
Laboratoire de Physique du P. C. B.

Sommaire. — Étude des perturbations des bandes d'absorption infrarouge CH_3, CH_2, CH, $CH_2=$, CH≡. Étude du système mécanique correspondant à ces différents oscillateurs.

I. — Généralités.

Dans un article précédent, nous avons donné les principaux résultats expérimentaux relatifs aux fréquences des bandes d'absorption CH.

Nous allons chercher ici l'origine des diverses bandes observées et surtout étudier les perturbations de fréquences de ces bandes qui surviennent dans certains cas particuliers.

1° Un premier résultat important est le suivant : les fréquences des bandes observées peuvent être considérées comme caractéristiques de certains radicaux chimiques. C'est ainsi, par exemple, que toutes les molécules du type $\genfrac{}{}{0pt}{}{R_1}{R_2}{>}CH_2$ (où R_1 et R_2 sont des radicaux alcoyles), quelles que soient la longueur et la complexité de R_1 et R_2, ont dans leur spectre d'absorption deux bandes qui s'écartent très peu des deux fréquences moyennes 2 865 et 2 940 cm^{-1}. Ceci nous permet de dire que ce sont les fréquences propres de vibration de valence de l'oscillateur $\genfrac{}{}{0pt}{}{R_1}{R_2}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}$, le reste de la molécule étant simplement représenté par deux masses R_1 et R_2 attachées au carbone. C'est d'ailleurs un phénomène général, que l'on interprête en admettant que ce radical se met à osciller sur sa fréquence propre sans trop entraîner dans son mouvement le reste de la molécule. Nous donnerons par la suite une explication plus précise de ce résultat.

On peut ainsi considérer dans toutes les molécules un petit nombre d'oscillateurs bien déterminés :

Oscillateurs.	Types de vibration.	Fréquences caractéristiques ν (cm^{-1}).
	Carbone saturé.	
1. H—C(R$_1$)(R$_2$)(R$_3$).....	Vibration de valence ⩾CH	2905
2. $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{R_1}{R_2}$.....	Vibration de valence symétrique CH_2	2865
	Vibration de valence antisymétrique CH_2	2940
3. H$_3$≥C—R......	Vibration de valence symétrique CH_3	2882
	Vibration de valence antisymétrique CH_3	2966
	Carbone éthylénique.	
4. HC$<\genfrac{}{}{0pt}{}{R_1}{R_2}$.......	Vibration de valence CH=	3034
5. $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}{>}C=R$......	Vibration de valence symétrique $CH_2=$	3000
	Vibration de valence antisymétrique $CH_2=$	3090
	Carbone acétylénique.	
6. H—C≡C—R...	Vibration de valence CH≡	3300

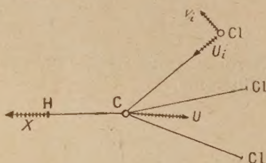
Nous raisonnerons désormais sur ces six types d'oscillateurs.

2° Par ailleurs, les fréquences caractéristiques de ces divers oscillateurs sont situées dans un intervalle assez étroit de nombres d'onde (2 850 à 3100 cm^{-1}). Il est d'usage de désigner les bandes correspon-

dantes par « bandes CH ». Et en fait, les vibrations de valence de ces radicaux ne font pratiquement intervenir que des énergies intéressant les oscillateurs CH, c'est-à-dire que la plus grande partie de l'énergie de vibration moléculaire est due à la vibration des liaisons CH.

Nous allons le montrer dans le cas du chloroforme : ce calcul est le type de ceux que nous effectuerons par la suite.

La vibration ν_4 de la molécule de chloroforme est une vibration de valence CH. Nous admettons que cette vibration admet tous les éléments de symétrie C_{3v} de la molécule au repos : Désignons par u l'amplitude de la vibration du carbone, par x celle de l'hydrogène, les amplitudes u et x étant dirigées suivant l'axe ternaire de la molécule; soient u_i et v_i les amplitudes de vibration des trois atomes de chlore comptées suivant et perpendiculairement aux lignes de valence. Par suite du mode de vibration, les déplacements v_i se font dans le plan H — C — Cl.



Soient K et k les constantes de force de rappel suivant les lignes de valence CH d'une part, CCl d'autre part, D la constante de déformation de la liaison C — Cl.

L'énergie potentielle totale U de la molécule se compose de trois termes U_1, U_2 et U_3. Les deux premiers correspondent aux vibrations des atomes H et X suivant les lignes de valence CH et CX, et le troisième correspondant à l'énergie de déformation des trois liaisons C — Cl.

Les trois énergies partielles correspondantes sont :

$$2U_1 = K(u + x)^2,$$
$$2U_2 = 3k(u\cos\varphi + u_i)^2,$$
$$2U_3 = 3D(u\sin\varphi + v_i)^2,$$

Si l'on désigne par m, M et X les masses respectives de l'hydrogène, du carbone et du chlore, l'énergie cinétique est

$$2T = mx'^2 + Mu'^2 + 3X(u_i'^2 + v_i^2).$$

Les équations du mouvement du système sont alors :

$$mx'' + K(u + x) = 0,$$
$$Mu'' + K(u + x) + 3k\cos\varphi(u\cos\varphi + u_i) + 3D\sin\varphi(u\sin\varphi + v_i) = 0,$$
$$Xu_i'' + k(u\cos\varphi + u_i) = 0,$$
$$Xv_i'' + D(u\sin\varphi + v_i) = 0.$$

Comme on suppose l'oscillateur harmonique, la résolution des équations donne

$$v_i = \frac{D\sin\varphi}{X\omega^2 - D}u, \qquad u_i = \frac{k\cos\varphi}{X\omega^2 - k}u, \qquad x = \frac{K}{m\omega^2 - K}u.$$

Une quatrième relation donne K en fonction de k et D. (On trouve $K = 5.10^5$.) Si l'on attribue à u arbitrairement la valeur 1, on obtient alors l'amplitude des autres déplacements :

$$u = 1, \qquad x = 13{,}2, \qquad u_i = 0{,}0016, \qquad v_i = 0{,}0032.$$

en prenant

$$\nu_4 = 3019\ \mathrm{cm}^{-1}, \qquad K = 5.10^5,$$
$$k = 3{,}64.10^5, \qquad D = 0{,}7.10^4.$$

Les énergies partielles correspondant au déplacement des atomes de chlore ont pour valeur

$$U_2 = 3.10^{-6}\,U_1, \qquad U_3 \doteq 5.10^{-6}U_1.$$

On peut donc admettre que pratiquement toute l'énergie correspondant à la vibration de fréfréquence ν_4 se trouve localisée dans la vibration de la liaison C — H.

Du calcul précédent, il ressort que la vibration ν_4 de la molécule de chloroforme est essentiellement une vibration C — H, l'énergie correspondant aux vibrations des trois oscillateurs C — Cl étant absolument négligeable devant celle du vibrateur C — H. Nous reviendrons plus tard sur ce résultat.

Des calculs analogues que nous ne développerons pas ici, conduisent à la même conclusion pour les autres oscillateurs CH_2 ou CH_3. Les bandes d'absorption observées au voisinage de 2 900 cm^{-1} sont donc caractéristiques de la vibration de la liaison C — H. On pourrait dire que la fréquence de vibration des divers oscillateurs considérés est voisine de celle du « radical CH », de même que la fréquence de vibration de valence de l'eau est peu différente de la vibration OH.

3° Nous avons jusqu'ici envisagé le problème général des fréquences fondamentales de vibration des carbures dans la région de 3 000 cm^{-1}. Nous l'avons ramené à l'étude d'un certain nombre de types d'oscillateurs CH, CH_2 ou CH_3.

La méthode des vibrations moléculaires, nous a montré que leur fréquence de vibration, caractéristique de la présence d'une ou plusieurs liaisons CH, devait être comprise dans une zone étroite de nombres d'onde. *A priori*, cette méthode doit aussi nous expliquer la complexité des résultats à l'intérieur de ce domaine de fréquences. En effet, admettons que la liaison CH reste identique dans les divers radicaux considérés, la constante k_{CH} aura donc la même valeur dans tous les cas. Mais la répartition des masses ainsi que leurs valeurs varient d'un système à l'autre. Nous ferons le calcul plus loin, mais il est déjà évident que nous obtiendrons dans chaque cas une fréquence différente. Il semble donc qu'il suffit de faire ce calcul en détail successivement pour chaque oscillateur. Mais auparavant remarquons que la règle de la constance des fréquences CH, CH_2, $CH_3 = CH_2$, $= CH$, etc. est en défaut dans deux cas.

a. Lorsque le carbone fait partie d'un cycle où

les angles sont différents de 109° 28′, il y a augmentation de fréquence.

b. D'autre part, dès qu'un substituant fixé sur le carbone est polaire, la fréquence de l'oscillateur est déplacée vers les basses ou hautes fréquences, le sens et l'ampleur du déplacement dépendant de la polarité du substituant.

Le premier cas, qui résulte d'une variation d'angle semble pouvoir s'expliquer par une interprétation mécanique. Mais le deuxième nous laisse soupçonner que la méthode des vibrations moléculaires seule sera insuffisante. En effet, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3NH_2, CH_3NO_2 sont représentés par un même système mécanique, seule la masse des substituants change. Or les résultats des deux premiers paragraphes rendent improbable qu'un déplacement aussi important que celui que l'on observe soit dû à une seule variation de masse.

Enfin nous avons fait remarquer dans l'article précédent que l'ensemble des bandes CH correspondant à un carbone non saturé est situé dans une zone (3 000 à 3 100 cm^{-1}) placée plus haut dans l'échelle des fréquences que la zone (2 850 à 2 950 cm^{-1}) où se trouvent les bandes CH correspondant à un carbone saturé. C'est ce qui ressort de la figure suivante 1 *a*.

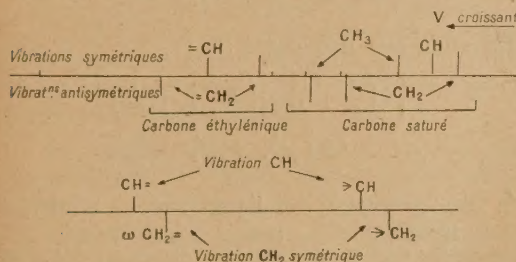


Fig. 1 *a* et *b*.

Ce déplacement apparaît plus net encore si l'on compare deux à deux les fréquences d'oscillateurs identiques quant au nombre de liaisons CH (*fig.* 1 *b*). Il est d'environ 120 cm^{-1}.

A priori, il se peut que cette perturbation ait une interprétation mécanique, car alors que les substituants du carbone saturé sont sur les sommets d'un tétraèdre, ceux d'un carbone éthylénique sont aux sommets d'un triangle équilatéral, tandis qu'un carbone acétylénique est linéaire, d'où des systèmes mécaniques différents.

Quoiqu'il en soit une étude mécanique préalable s'impose. Mais il apparaît que, pour être complète, elle doit non pas tant calculer isolément les fréquences des six oscillateurs, mais surtout mettre en évidence les perturbations de ces fréquences lorsqu'un élément du système (masse, angle des valences, constantes de force) varie. Elle doit rendre compte de l'augmentation systématique de fréquence due à la présence d'un carbone non saturé. Elle permettra enfin de préciser dans quelle mesure, elle peut nous suffire pour expliquer les déplacements observés. C'est ce que l'on va étudier dans la deuxième partie.

II. — Étude mécanique des oscillateurs CH.

Le calcul rigoureux des fréquences des oscillateurs 1, 2 et 3 a été fait par Fox et Martin [1]. Ils en déduisent les valeurs de la constante de force k_{CH}. Ce qui nous intéresse au contraire, ce sont les valeurs des fréquences en fonction des diverses valeurs possibles des constantes (masses, angles, constantes de forces). Nous ne chercherons donc pas les équations aux fréquences de la molécule entière, mais des expressions permettant d'étudier les perturbations de ces fréquences par les différents facteurs indiqués précédemment. Ce sont elles qui nous intéressent essentiellement. D'autre part, nous ferons nos calculs uniquement dans le cas des fréquences de vibrations symétriques.

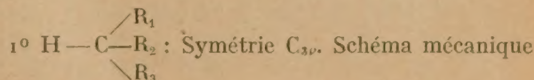
1. **Les équations aux fréquences.** — Il faut pour les établir, calculer d'abord l'énergie potentielle de la vibration. Nous avons vu (I, 2°) qu'elle est représentée par trois termes U_1, U_2, U_3 dont les deux derniers ne sont que des termes correctifs (de l'ordre de 1/100 000e de U_1). Il semble donc *a priori* qu'une variation des facteurs qui n'interviennent que dans ces termes (par exemple la masse des substituants) n'aura que peu d'influence sur le résultat final. Pour le vérifier, nous garderons dans l'expression de l'énergie le terme U_2. Mais nous considérerons les substituants comme identiques et nous négligerons U_3. Nous reviendrons plus tard sur l'importance de ces approximations.

Il est évident d'ailleurs que nous n'aurions plus le droit de les faire dans une zone de fréquences plus proche des fréquences propres de l'oscillateur carbone-substituant. L'énergie de vibration se partage alors de façon plus égale entre les diverses liaisons et U_2 comme U_3 cessent d'être des termes correctifs.

Soient :

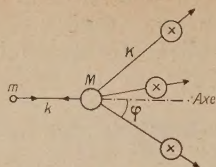
m, masse des atomes d'hydrogène;
M, masse des atomes de carbone;
X, masse des substituants du carbone;
k, constante de force de la liaison C — H;
K, constante de force de la liaison carbone-substituant;
φ, angle précisé sur chaque figure.

Oscillateurs CH *à carbone saturé.* — Les substituants du carbone sont aux sommets d'un tétraèdre régulier :



1° H — C(R_1)(R_2)(R_3) : Symétrie C_{3v}. Schéma mécanique

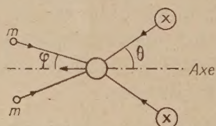
de la vibration de valence totalement symétrique.



Équation aux fréquences :

$$\omega^4 - \omega^2\left[k\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)+K\left(\frac{1}{X}+\frac{3\cos^2\varphi}{M}\right)\right] + kK\left(\frac{1}{mX}+\frac{1}{MX}+\frac{3\cos^2\varphi}{mM}\right)=0.$$

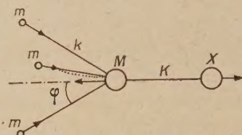
2° $\mathrm{H_2}>\mathrm{C}<\mathrm{R_1},\mathrm{R_2}$: Symétrie C_{2v}. Schéma mécanique de la vibration.



Équation aux fréquences :

$$\omega^4 - \omega^2\left[k\left(\frac{1}{m}+\frac{2\cos^2\varphi}{M}\right)+K\left(\frac{1}{X}+\frac{2\cos^2\theta}{M}\right)\right] + kK\left(\frac{1}{mX}+\frac{2\cos^2\theta}{mM}+\frac{2\cos^2\varphi}{MX}\right)=0.$$

3° $H_3 — C — R$: Symétrie C_{3v}. Schéma de vibration.

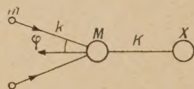


Équation aux fréquences :

$$\omega^4 - \omega^2\left[k\left(\frac{1}{m}+\frac{3\cos^2\varphi}{M}\right)+K\left(\frac{1}{X}+\frac{1}{M}\right)\right] + kK\left(\frac{1}{mX}+\frac{1}{Mm}+\frac{3\cos^2\varphi}{MX}\right)=0.$$

Oscillateurs CH *à carbone éthylénique.* — Les substituants du carbone sont aux sommets d'un triangle équilatéral.

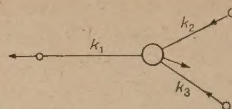
4° $H_2C = C — R$: Symétrie C_{2v}. Schéma de vibration.



Équation aux fréquences :

$$\omega^4 - \omega^2\left[k\left(\frac{1}{m}+\frac{2\cos^2\varphi}{M}\right)+K\left(\frac{1}{X}+\frac{1}{M}\right)\right] + kK\left(\frac{1}{mX}+\frac{1}{mM}+\frac{2\cos^2\varphi}{MX}\right)=0.$$

5° $\mathrm{H — C}<\mathrm{C},\mathrm{C}$: Symétrie D_2. Schéma de vibration.

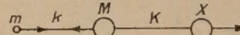


Équation aux fréquences : en supposant en première approximation que C se déplace suivant l'axe CH :

$$-\omega_6 + \omega^4\left[k_1\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)+(k_2+k_3)\left(\frac{1}{X}+\frac{\cos^2\varphi}{M}\right)\right] - \omega^2\left[k_1(k_2+k_3)\left(\frac{1}{mX}+\frac{1}{MX}+\frac{\cos^2\varphi}{mM}\right) + \frac{k_2k_3}{X}\left(\frac{1}{X}+\frac{2\cos^2\varphi}{M}\right)\right] + \frac{k_1k_2k_3}{X}\left(\frac{1}{mX}+\frac{1}{MX}+\frac{2\cos^2\varphi}{mM}\right)=0.$$

Oscillateurs à carbone acétylénique. — Le radical est linéaire :

6° $H — C \equiv C — R$: Symétrie $D\infty h$. Schéma mécanique de vibration.



Équation aux fréquences :

$$\omega^4 - \omega^2\left[k\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)+K\left(\frac{1}{X}+\frac{1}{M}\right)\right] + kK\left(\frac{1}{mX}+\frac{1}{mM}+\frac{1}{MX}\right)=0.$$

2. **Interprétation des équations.** — L'interprétation mécanique de toutes les fréquences CH observables doit se déduire de l'étude de ces équations. D'une molécule à l'autre changent soit l'équation, soit les paramètres mécaniques (angles, masses, constantes de force). Nous allons déterminer quels effets entraînent chacun de ces changements.

A. Problèmes résolus par la diversité des équations. — Considérons le cas simple des carbures non cycliques et non substitués par des groupements polaires. Résolvons les équations aux fréquences en attribuant la même masse ($X = 15$) à tous les substituants, aux angles les valeurs données par l'expérience dans chaque cas [2], aux constantes carbone-carbone les valeurs

$$k_{C-C} = 4{,}96 . 10^5 \text{ C. G. S.,}$$
$$k_{C=C} = 9{,}8 . 10^5 \text{ C. G. S..}$$

	Fréquence calculée ν (cm⁻¹). $k_{CH} = 4{,}56.10^5$.	Fréquence calculée ν (cm⁻¹). $k_{CH} = 5{,}02.10^5$.	Fréquence observée ν (cm⁻¹).
Carbures saturés.			
$\geqslant$ CH	2 906	3 054	2 905
$>$ CH_2	2 870	3 012	2 870
— CH_3	2 880	–	–

Carbures éthyléniques.

CH=..........	2 920	3 030	3 034
CH_2=.........	2 856	2 998	3 000

Donc pour une valeur unique de k_{CH}, l'accord est excellent, mais seulement pour l'un des deux groupes de carbures ($k = 4,56$ pour les saturés, $k = 5,02$ pour les éthyléniques (*voir* B, 5°).

Dans chacun de ces groupes (k_{CH} constant) *les seules différences de structure et de symétrie entre systèmes mécaniques expliquent la multiplicité des bandes.* Nos équations donnent d'ailleurs la position des bandes avec une bonne précision.

Mais nous devons abandonner l'idée que ces différences expliquent à elles seules les fréquences supérieures observées lorsque le carbone est non saturé. Pour interpréter ce fait, on doit admettre que k_{CH} prend alors une valeur plus grande. Nous y reviendrons.

B. Perturbations des fréquences. — Si maintenant nous voulons englober dans notre étude les résultats particuliers signalés dans la première partie (3°), nous devons faire varier les paramètres mécaniques d'un oscillateur donné. Ces variations entraînent des perturbations des fréquences trouvées au paragraphe précédent.

Les facteurs dont la variation est certaine sont X, K et θ (dans le cas des cycles) : Ce sont les perturbations résultant de ces variations que nous allons d'abord étudier. Rappelons qu'*a priori*, elles doivent être de faible importance.

1° *Perturbation due à une variation de la masse des substituants.* — Elle est donnée par les courbes des figures 2 *a*, 2 *b* et 2 *c* :

Lorsque la masse varie depuis celle du radical méthyle : 15 jusqu'à l'infini (cas où le carbone serait relié à des points fixes) la fréquence varie au plus de 3 cm^{-1}. Ceci justifie en partie l'approximation qui consistait dans le calcul à considérer les substituants comme identiques, explique que les fréquences observées soient les mêmes pour un radical donné quelle que soit la molécule à laquelle il appartient. *En tout cas, nous devons renoncer absolument à interpréter la différence des fréquences de vibrations entre* CH_3Br *et* $CH_3C_2H_5$ *par exemple par un effet de masse.*

2° *Perturbation causée par une modification de K.* — Les constantes de force carbone-substituant varient avec le substituant. On a par exemple :

$K_{C-C} = 4,96.10^5$ $K_{C-Cl} = 3,64.10^5$

$K_{C-F} = 5,96.10^5$ $K_{C-Br} = 3,13.10^5$

$K_{C-I} = 2,65.10^5$.

Voici les perturbations que causerait cette variation seule : sur les oscillateurs $\geqslant$CH, >CH_2 et CH_2= (*fig.* 3 *a*, 3 *b* et 3 *c*).

La fréquence varie plus rapidement cette fois, mais la constante K prend des valeurs comprises dans un intervalle très restreint et les perturbations

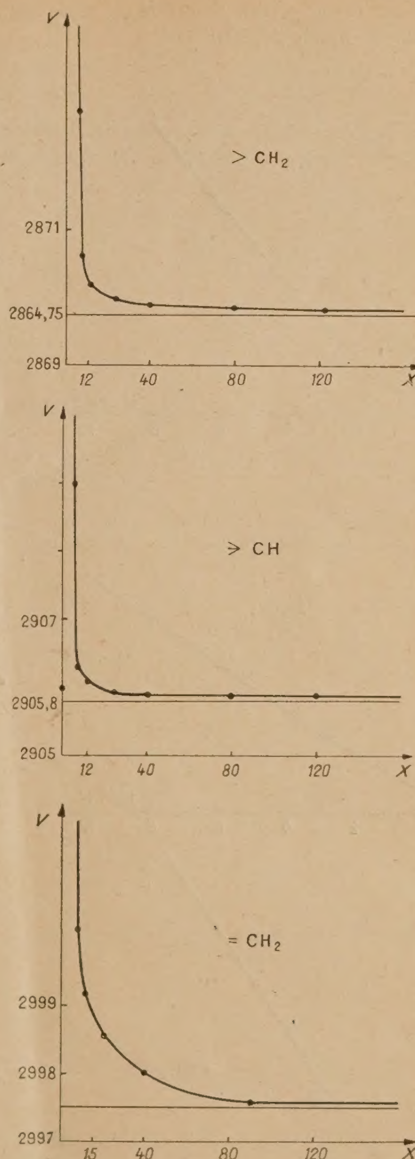


Fig. 2. — Variation de la fréquence avec la masse. Les courbes sont relatives aux fréquences des oscillateurs $\geqslant$ CH, >CH_2 et =CH_2. On constate que la fréquence varie relativement plus vite dans le troisième cas. Lorsque la masse X tend vers 1 la fréquence croît très rapidement et tend vers la fréquence de vibration du méthane dans les cas *a* et *b*.

correspondantes sont au maximum de 5 cm^{-1} à partir de la fréquence moyenne. De plus, nous obtenons ainsi l'importance de l'approximation (5 cm^{-1}) qui consisterait à négliger le terme U_2

correspondant à l'énergie de vibration de valence carbone-substituant (on aurait alors $K = 0$, c'est-à-dire que le radical ne serait plus relié mécaniquement au reste de la molécule) (1).

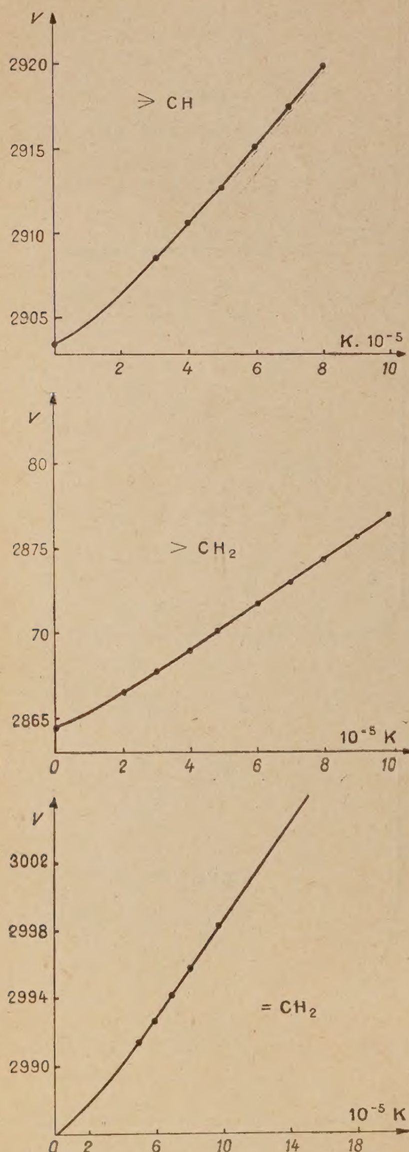


Fig. 3. — Variation de la fréquence avec . Les verticales K en pointillé correspondent aux valeurs limites prises par K dans les cas étudiés expérimentalement

3° *Perturbation causée par une modification de l'angle de valence* $\theta = \widehat{C—C—C}$. — Ces modifications interviennent dans le cas des cycles plans Si l'on admet que θ varie, l'angle $\varphi = \widehat{HCH}$ gardant une valeur constante la fréquence varie selon la courbe représentée sur la figure 4.

Les perturbations causées par la variation de θ, si elles sont bien du sens indiqué par l'expérience, ne sont absolument pas de l'ordre de grandeur de celles que l'on observe pour les cycles (de l'ordre de 60 cm^{-1}).

Les résultats des trois paragraphes précédents montrent que *les variations de K, X ou* θ, n'intervenant que dans les termes correctifs de l'énergie, *ne perturbent que très peu* les fréquences observées

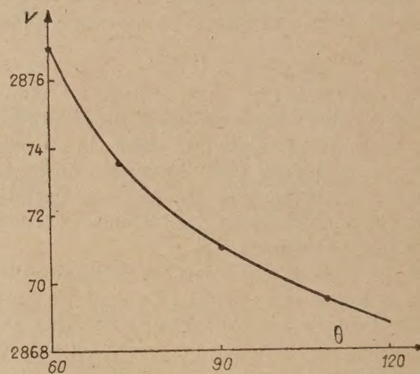


Fig. 4. — Variation de la fréquence ν avec l'angle $\theta = (C—C—C)$.

dans le cas général. En première approximation tout se passe comme si les radicaux $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}\!\!>C$ et H—C étaient couplés de façon extrêmement lâche avec le reste de la molécule restant immobile. Les fréquences observées sont alors les fréquences propres de ces vibrateurs modifiées de quelques cm^{-1}, en plus ou en moins selon les cas. Mais, l'expérience montrant que la fréquence CH_2 peut prendre des valeurs très différentes, il faut cependant admettre une influence de la molécule. Celle-ci intervient donc en modifiant les caractéristiques du vibrateur $CH_2(k_{CH}$ et $\varphi = \widehat{HCH})$, donc sa fréquence propre.

Nous devons d'abord étudier les perturbations de fréquence que provoqueraient ces modifications.

4° *Perturbation due à une modification de l'angle* HCH. — Nous constatons cette fois une variation rapide de la fréquence en fonction de l'angle, qui

(1) Le terme U_3 de l'énergie correspondant à l'énergie de déformation des liaisons carbone-substituant, est du même ordre de grandeur que U_2. D'autre part la constante de force D qui intervient dans ce terme varie dans des limites encore plus étroites que K. Négliger U_3 dans le calcul des fréquences revient donc à introduire une erreur qui est au maximum de 5 cm^{-1}. L'erreur consistant à négliger l'énergie de déformation des liaisons CH dans le cas de CH_2 et CH_3, est plus faible encore. C'est ce que vérifie le calcul effectué dans ces deux cas sans négliger aucun terme.

est représentée pour l'oscillateur $> CH_2$ sur la figure 5.

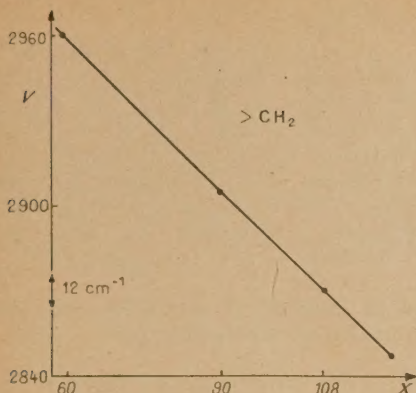


Fig. 5. — Variation de la fréquence avec l'angle HCH = φ

5° *Perturbation due à une modification de* k_{CH}. — Nous avons représenté sur les trois courbes 6 *a*, *b* et *c* les fréquences de vibration des oscillateurs $> CH$, $> CH_2$ et $CH_2 =$ en fonction de la valeur de la constante de rappel k_{CH}.

On remarquera que la fréquence propre des radicaux varie très rapidement avec k_{CH}.

De cet ensemble de courbes, nous pouvons maintenant tirer des conclusions précises.

Considérons rapidement le cas des cycles saturés. L'expérience prouve que l'angle HCH prend des valeurs différentes de 109° 28'. On peut connaissant cet angle, en considérant la courbe 5 puis la courbe 6 déterminer quelle est l'importance relative des perturbations dues aux variations de HCH d'une part, de k_{CH} d'autre part. Nous n'insisterons pas sur ce sujet dans cet article.

Dans le cas des carbures en chaîne, l'expérience prouve au contraire que l'angle HCH garde dans tous les cas à très peu près la même valeur (109° 28' pour les carbones saturés, 120° pour les carbones éthyléniques [2]). Seul k_{CH} varie. Nous avons déjà vu que k_{CH} vaut $4{,}56 . 10^5$ dans les carbures saturés non substitués et prend la valeur $5{,}02 . 10^5$ lorsque le carbone est éthylénique. La courbe montre effectivement que, toutes choses égales d'ailleurs, cette variation $\Delta k_{CH} = 0{,}46 . 10^5$ cgs provoque bien une perturbation de 120 cm^{-1} de la fréquence CH_2. Des considérations analogues donnent à k_{CH} dans un carbure acétylénique la valeur $k = 5{,}85 . 10^5$ C. G. S. [3].

Par ailleurs les perturbations du deuxième ordre observées dans les composés polaires conduisent par exemple d'après la figure 4 aux valeurs suivantes de k_{CH} [4] :

	k_{CH}.		k_{CH}.
$CHCl_3$	$4{,}91 . 10^5$	CH_2Cl_2	$4{,}92 . 10^5$
$CHBr_3$	4,93	CH_2Br_2	5,07
$CH(NO_2)_3$ ...	4,97	$CH_2=CHF$ ...	5,31
$CH-CCl_3$ ...	4,81	$CH_2=CF_2$ ...	5,21

De faibles variations relatives de k_{CH} expliquent donc parfaitement les perturbations de fréquences observées.

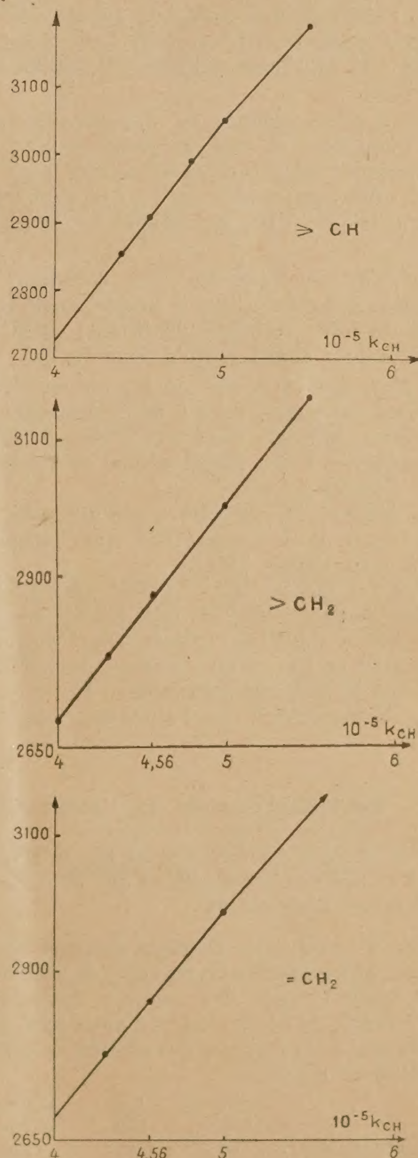


Fig. 6.

[2] Dans le cas des halogénures, on observe des variations de φ de l'ordre de 3°. La variation de fréquence qui en résulte est au maximum de 5 cm^{-1}.

[3] Cette valeur de k_{CH} est bien celle que proposent Fox-Martin (*Proc. Roy. Soc.*, **175** A, 208).

[4] Ces valeurs de k_{CH} sont obtenues en tenant compte des valeurs de *K* et des angles des liaisons.

3. **Conclusion.** — D'un point de vue purement mécanique, l'ensemble des équations et des courbes établies nous donne une interprétation complète des résultats expérimentaux. Nous pouvons dégager le rôle des divers facteurs qui agissent de façon simultanée pour donner l'ensemble complexe des bandes CH.

Le rôle de k_{CH} est prépondérant :

a. Il existe trois groupes de valeurs de k_{CH} comprises autour de $4{,}56.10^5$, $5{,}02.10^5$ et $5{,}85.10^5$. A ces trois groupes correspondent trois zones de fréquences CH (carbures saturés, éthyléniques et acétyléniques).

b. A une valeur donnée de k_{CH} correspondent diverses fréquences et ceci uniquement pour des raisons stériques (structure et symétrie), d'où par exemple les diverses fréquences CH, CH_2 symétrique et antisymétrique, CH_3 symétrique et antisymétrique.

c. Autour de ces fréquences, des variations des caractéristiques des substituants (masse, angle RCR, constante de force carbone-substituant) entraînent des perturbations allant jusqu'à 5 cm^{-1}.

d. De plus, des variations de k_{CH} autour de ses trois valeurs moyennes, dues à des tensions dans le cycle ou à une influence électrique d'un substituant voisin conduisent à des perturbations de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1}.

Par conséquent la molécule n'a d'influence non négligeable sur la fréquence CH que lorsqu'elle modifie k_{CH} ou l'angle HCH.

L'expérience montre que ceci se produit d'une part lorsque le radical CH est relié à cette molécule par une liaison multiple, d'autre part lorsqu'un groupe polaire se trouve au voisinage du radical et enfin lorsque la molécule est cyclique. Notre exposé doit donc se compléter par l'étude des variations de k_{CH}.

III. — Perturbations de la liaison CH.

La constante k_{CH} est directement liée à l'énergie de la liaison CH et c'est à celle-ci que nous devons nous intéresser directement.

1° Il n'y a pas que les résultats spectroscopiques qui conduisent à admettre divers types de liaison CH. Ils sont confirmés par des mesures thermodynamiques d'énergie de liaison U_{CH} et d'autre part, par la mesure directe de la distance des noyaux de carbone et d'hydrogène r_{CH} :

	U_{CH} (kcal).	r_{CH} (Å).	r_{CH} calculé (Å).
Carbures saturés ...	87	1,095	1,097
Éthyléniques	106	1,087	1,088
Acétyléniques	111	1,06	1,063

Nous avons placé dans la dernière colonne la valeur de r_{CH} calculée à partir de k_{CH} par la formule de Clark Badger. On constate également des variations de l'énergie CH dans le cas des composés polaires ou cycliques.

2° On peut relier l'énergie de la liaison à sa structure électronique. Rappelons quelques résultats acquis sur la nature de la liaison CH, d'après la méthode de Slater-Pauling. L'énergie de la liaison est principalement une énergie d'échange entre les orbites du carbone et de l'hydrogène. Les orbites électroniques réelles du carbone combiné sont des orbites hybrides représentées par une fonction combinaison linéaire des fonctions d'onde des orbites $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ et $2s$.

Lorsque le carbone est saturé, chacune de ses quatre orbitales est représentée par

$$\psi = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 s + \varepsilon_2 p_x + \varepsilon_3 p_y + \varepsilon_4 p_z), \qquad \text{avec} \quad \varepsilon_i = \pm 1.$$

Ces orbites forment des liaisons du type $\sigma - \sigma$ avec les orbites électroniques du substituant. Lorsque le carbone est éthylénique, trois des électrons de liaisons sont représentés par des fonctions du type

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}p_y\right)$$

et forment des liaisons du type $\sigma - \sigma$. Le quatrième électron se place sur l'orbite px et forme une liaison du type $\pi - \pi$ avec l'électron équivalent du carbone voisin.

Enfin lorsque le carbone est acétylénique deux de ses électrons forment des liaisons $\pi - \pi$.

En résumé les orbitales des électrons formant des liaisons CH sont successivement du type sp_3, sp_2 et sp. La proportion d'orbite s dans ces orbitales hybrides est donc successivement de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$.

3° Coulson a montré [3] que la position moyenne d'un électron s était plus proche du noyau que celle d'un électron p. Mulliken et Walsh en déduisent facilement [4] que l'électronégativité du carbone croît, lorsque croît le rapport suivant lequel la fonction $2s$ entre dans la fonction d'onde des orbitales du carbone.

Or l'énergie d'une liaison AB dépend essentiellement de l'électronégativité de A et B. Gordy affirme même [5] qu'elle est donnée par l'expression $f(x_A . x_B)$, où x_A et x_B sont les électronégativités de A et B [5] Il y a donc une relation directe entre l'électronégativité du carbone et l'énergie de liaison CH,

[5] Walsh fait cependant remarquer [6] que d'autres facteurs interviennent qui diminuent l'énergie ainsi calculée en modifiant l'ordre de liaison ou l'intégrale de recouvrement : polarité de la liaison, influence des électrons non liés, répulsion des noyaux lorsque les atomes se rapprochent trop l'un de l'autre. Mais dans le cas de la liaison CH, on n'a pas à en tenir compte.

donc entre la proportion d'orbite *s* dans les orbitales du carbone et la constante k_{CH}. On peut même tracer une courbe qui relie ces deux dernières grandeurs.

Cette courbe est basée sur les résultats expérimentaux relatifs aux carbures.

4° Walsh fait remarquer aussi que la forte électronégativité d'un substituant du carbone fait croître la proportion d'orbite *p* dans l'orbitale de l'électron du carbone qui forme cette liaison. Il en résulte un accroissement de la proportion d'orbite *s* dans les orbitales du carbone qui contribuent à la liaison CH, donc une augmentation de k_{CH}. Les courbes 6 et 7 permettent de prévoir les proportions dans différents dérivés du méthane.

CH_3Cl	d'orbite *s*	CH_3Br	d'orbite *s*
$CHCl_3$	»	$CHBr_3$	»

Il est probable d'autre part que les tensions dans un cycle modifient la composition des orbites hybrides. Celles-ci dépendent en effet directement de l'angle des liaisons [7].

5° En résumé : on peut attribuer la nette différence observée entre les trois valeurs prises par k_{CH} suivant la nature chimique du carbone, à la proportion différente d'orbite *s* dans les orbitales du carbone correspondantes. Il est probable d'autre part que les variations de k_{CH} observées dans les composés polaires sont dues également à une modification de l'hybridation des orbites du carbone, provenant d'un effet d'induction des substituants.

Cependant, actuellement, on ne peut d'avance calculer ainsi quelle sera la variation de k_{CH} et ce sont au contraire les résultats expérimentaux obtenus sur k_{CH} qui permettent de calculer la fonction d'onde. D'autre part, lorsque le substituant est un radical polaire tel que NH_2, OH, ou bien lorsque ces radicaux ne sont pas directement liés au carbone, il est délicat de prévoir même le sens du déplacement. Or dans de nombreux cas, en particulier pour identifier un radical dans un composé chimique, il est extrêmement utile de prévoir la perturbation que subirait une certaine fréquence.

Mais, puisque cette perturbation est due à une influence électrique de liaisons polaires sur la liaison CH, il est probable qu'en première approximation, on peut remplacer l'interaction non calculable des deux distributions électriques de liaison par l'interaction des deux moments de dipôles qui résument leurs propriétés. Cette méthode, applicable d'ailleurs aux perturbations des fréquences

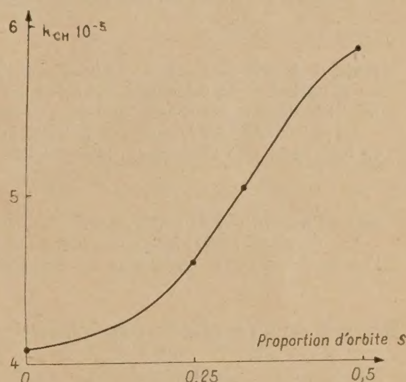


Fig. 7.

C = O, OH, NH_2, etc., est en cours d'étude dans notre laboratoire et semble donner des résultats intéressants. Elle sera développée dans un article ultérieur.

Manuscrit reçu le 16 janvier 1951.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Fox et Martin. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **167** A, 257; 1940, **175** A, 208.
[2] Herzberg. — Molecular Spectra, p. 193.
[3] Coulson. — *Trans. Farad. Soc.*, 1942, **38**, 433.
[4] Walsh. — *Disc. Farad. Soc.*, août 1947, 18.
[5] Gordy. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 305.
[6] Walsh. — *J. Chem. Soc.*, avril 1948, 398.
[7] Pauling. — Nature de la liaison chimique (traduction de M. Desmaroux), 1949.

LA TEMPÉRATURE ÉLECTRONIQUE DES CATHODES A OXYDES INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Par H. DORMONT,
Ancien Élève de l'École Polytechnique
Ingénieur au Laboratoire d'Électronique et de Physique appliquée.

Sommaire. — La loi des courants résiduels

$$I = I_s e^{-\frac{Vq}{kT}}.$$

relative à une cathode à température thermodynamique T placée en face d'une anode portée au au potentiel — V, est expérimentalement vérifiée dans le cas d'une cathode métallique; elle doit être modifiée dans le cas d'une cathode à oxydes.

La présence d'une barrière de potentiel de forme simple à la surface de la cathode permet d'expliquer ce fait, ainsi que l'existence du coefficient numérique A dans l'équation de Richardson

$$I_s = A T^2 e^{-\frac{a}{kT}}.$$

en bon accord avec l'expérience.

Les résultats théoriques concordent quantitativement avec les résultats expérimentaux, pourvu que l'on choisisse convenablement les dimensions de la barrière.

I. — Rappel des résultats expérimentaux.

1. Les expériences entreprises pour mesurer la température thermodynamique T d'une cathode par application de la loi des courants résiduels

$$\operatorname{Log} I = \operatorname{Log} I_s - \frac{Vq}{kT} \qquad (1)$$

(où I est l'intensité du courant résiduel, I_s le courant de saturation, — V la tension plaque (V positif), q la charge en valeur absolue de l'électron, k la constante de Boltzmann), ont permis de vérifier cette loi dans le cas des cathodes purement métalliques, mais ont mis en évidence son inexactitude dans le cas de cathodes à oxydes.

M. Champeix (¹) a montré que pour ces dernières, l'expérience fournit, lorsque V varie entre 1 et 2 V environ une relation du type

$$\operatorname{Log} I = \operatorname{Log} I_m - \frac{Vq}{k\theta}, \qquad (2)$$

où θ est supérieur à T. Quand V est inférieur à 1 V la relation entre $\log I$ et V cesse d'être linéaire; on attribue cet effet à la présence d'une charge d'espace non négligeable; nous verrons que l'interprétation théorique conduit à y superposer une autre cause de divergence. Quand V est supérieur à 2 V, les mesures cessent d'être assez précises pour que l'on puisse valablement conclure sur la forme de la relation entre $\log I$ et V.

L'expérience ne permet pas de vérifier (2) avec une précision de plus de 5 pour 100 et par suite ne permet pas une mesure précise de I_m (dont le log n'est connu qu'à 5 pour 100 près) et de θ. I_m est de l'ordre de grandeur du courant de saturation; θ peut être mesuré avec plus de précision en utilisant la relation différentielle

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}(-V)} = \frac{qI}{k\theta}. \qquad (3)$$

La mesure de I et de $\frac{dI}{d(-V)} = \frac{1}{\rho}$ (ρ est la résistance de la diode) montre que le produit ρI est constant lorsque V est compris entre 1 et 2 V environ et permet de connaître θ à la précision (2 pour 100 environ) avec laquelle (3) est vérifié; l'écart relatif $\frac{\theta - T}{T}$ toujours positif, a une valeur maximum de l'ordre de $\frac{1}{10}$ et diminue quand la température T s'élève dans le domaine 900-1200° expérimentalement étudié; il est plus grand pour les cathodes activées que pour celles qui ne l'ont pas été.

Le paramètre θ est appelé « température électronique » de la cathode; il est fonction de T et dans le domaine étudié est donné par $\theta = \sigma T + \tau$ où σ et τ sont deux constantes et où $\sigma < 1$.

2. Il est bien connu que le courant de saturation I_s d'une cathode thermoionique peut être convenablement représenté par

$$I_s = \alpha \frac{4\pi m q k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{qV_s}{kT}} \qquad (4)$$

(¹) La température électronique des cathodes à oxydes. *Le Vide*, 1950, **26**, p. 763.

(m est la masse de l'électron, V_z le potentiel d'extraction, h la constante de Planck). L'expérience fournit pour le coefficient α qui devrait être égal à 1 si la loi de Richardson était valable, une valeur de l'ordre de 10^{-3}.

Il s'agit, dans cette étude, d'expliquer l'existence d'une température θ différente de T, ainsi que celle du coefficient α et de rendre compte de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées pour θ, I_m et α.

II. — Hypothèse de la barrière de potentiel.

1. Le fait que la température θ soit supérieure à la température T montre qu'il y a enrichissement du faisceau émergeant de la cathode en électrons rapides. On a proposé d'expliquer cet enrichissement, ainsi que l'existence du coefficient α par la présence, à la sortie de la cathode, d'une barrière de potentiel de forme plus ou moins compliquée et donnant lieu à un effet de « tunnel ». Dans une telle barrière, le potentiel V est uniquement fonction de la coordonnée z (l'axe des z est normal à la surface de la cathode); V est nul dans le métal; $V = -a$ (a constante positive) hors de la cathode; dans la zone de raccordement $V = V(z)$. L'effet de ce potentiel se traduit par l'existence d'un coefficient de transmission $\mathfrak{T}$ fonction uniquement de la composante V_z parallèle à Oz de la vitesse de l'électron incident.

Cette hypothèse permet de déduire des résultats expérimentaux des renseignements sur le coefficient de transmission $\mathfrak{T}$.

2. Les électrons libres sont répartis dans le métal suivant la loi de Fermi :

$$\mathrm{d}N = \frac{A}{1 + e^{\frac{W - W_m}{kT}}} \mathrm{d}V_x \, \mathrm{d}V_y \, \mathrm{d}V_z, \tag{5}$$

avec

$$W = \frac{m}{2}(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2).$$

$\mathrm{d}N$ est le nombre d'électrons par unité de volume ayant pour composantes de vitesse V_x, V_y, V_z à $\mathrm{d}V_x$, $\mathrm{d}V_y$ et $\mathrm{d}V_z$ près; A est une constante universelle $A = 3\left(\frac{m}{h}\right)^3$. W_m dépend du nombre N d'électrons libres par unité de volume et de la température; en fait, W_m varie très peu en fonction de T (moins de 10 pour 100 lorsque T passe de 0 à 1000°) et l'on peut sans inconvénients le supposer indépendant de T; W_m est alors une caractéristique du métal dont la valeur est de l'ordre de 9 eV (cas du tungstène).

Le nombre d'électrons de vitesse donnée qui frappent par unité de temps l'unité de surface de cathode et réussissent à franchir la barrière de potentiel est

$$\frac{A V_z \mathfrak{T}(V_z) \, \mathrm{d}V_x \, \mathrm{d}V_y \, \mathrm{d}V_z}{1 + e^{\frac{W - W_m}{kT}}}, \tag{6}$$

ces électrons perdent, à la traversée de la barrière, l'énergie qa au détriment de leur vitesse le long de Oz

$$V_z'^2 = V_z^2 - \frac{2qa}{m}. \tag{7}$$

Le nombre d'électrons sortant avec la vitesse $V_x \, V_y \, V_z$ est donc, par unité de temps et de surface de cathode

$$\frac{A V_z \mathfrak{T}\left(\sqrt{V_z^2 + \frac{2qa}{m}}\right) \mathrm{d}V_x \, \mathrm{d}V_y \, \mathrm{d}V_z}{1 + e^{\frac{\frac{m}{2}(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) - qa - W_m}{kT}}}. \tag{8}$$

Si le champ retardateur est créé par une d.d.p. u entre cathode et anode, les électrons qui atteignent la plaque sont, si l'on néglige l'effet de la charge d'espace, ceux pour lesquels

$$\frac{mV_z^2}{2} > qu. \tag{9}$$

et la densité de courant résiduel est

$$I = qA \int_{\sqrt{\frac{2qu}{m}}}^{\infty} V_z \mathfrak{T}\left(\sqrt{V_z^2 + \frac{2qa}{m}}\right) \mathrm{d}V_z \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}V_x \, \mathrm{d}V_y \left[1 + e^{\frac{\frac{m}{2}(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2) - qa - W_m}{kT}}\right] \tag{10}$$

Posant $2qE = mV_z^2$ (qE est l'énergie de translation le long de Oz des électrons émergeants) et

$$\mathfrak{T}\left[\sqrt{\frac{2qa}{m}\left(1 + \frac{E}{a}\right)}\right] = f\left(\frac{E}{a}\right), \tag{11}$$

(10) devient

$$I = BT \int_{u}^{\infty} f\left(\frac{E}{a}\right) \mathrm{Log}\left(1 + e^{-\frac{qE + qa - W_m}{kT}}\right) \mathrm{d}E, \tag{12}$$

où $B = 4\pi k \frac{q^2 m}{h^3}$ est une constante universelle.

Le courant maximum sortant en l'absence de charge d'espace (courant de saturation) est

$$I_s = BT \int_0^{\infty} f\left(\frac{E}{a}\right) \mathrm{Log}\left(1 + e^{-\frac{qE + qa - W_m}{kT}}\right) \mathrm{d}E, \tag{13}$$

$qa - W_m$ est le travail d'extraction qui est de l'ordre de 1 eV pour les cathodes à oxydes; $\frac{qa - W_m}{kT}$ est donc de l'ordre de 12 à 1000° K et l'exponentielle figurant dans (12) et (13) est extrêmement petite, ce qui permet de remplacer sans erreur appréciable

le log par le premier terme de son développement; on obtient ainsi

$$I = BT\,e^{-\frac{qa-Wm}{kT}} \int_u^\infty f\left(\frac{E}{a}\right) e^{-\frac{qE}{kT}}\,dE, \qquad (14)$$

$$I_s = BT\,e^{-\frac{qa-Wm}{kT}} \int_0^\infty f\left(\frac{E}{a}\right) e^{-\frac{qE}{kT}}\,dE. \qquad (15)$$

Ces formules seraient obtenues directement par substitution d'une répartition du type Boltzmann à celle de Fermi-Dirac.

3. Les équations (2) et (14) doivent être identiques à la précision près des expériences lorsque u varie entre 1 et 2 V; il doit en être de même de (3) et de la dérivée de (14), ce qui nécessite que l'on ait à quelques pour-cent près lorsque $\frac{u}{a}$ est compris entre 0,1 et 0,2 environ (a est de l'ordre de 10 V dans une cathode à oxydes, puisque $qa - Wm = 1$ eV et $Wm = 9$ eV) :

$$f\left(\frac{E}{a}\right) = \frac{I_m q}{Bk\theta T}\,e^{\frac{qa-Wm}{kT}}\,e^{\frac{qa}{k\theta}\frac{\theta-T}{T}\frac{E}{a}} \qquad (16)$$

ou

$$f\left(\frac{E}{a}\right) = \lambda\,e^{\mu\frac{E}{a}}, \qquad (17)$$

avec

$$\lambda = \frac{I_m q}{Bk\theta T}\,e^{\frac{qa-Wm}{kT}} = \alpha\,\frac{I_m}{I_s}\,\frac{T}{\theta} \sim 10^{-3}, \qquad (18)$$

puisque I_s et I_m sont du même ordre de grandeur.

$$\mu = 120\cdot\frac{1}{10} = 12 \qquad \left(\text{en prenant } \frac{\theta - T}{T} = \frac{1}{10}\right). \qquad (19)$$

f est, d'après sa définition, liée directement au coefficient de transmission $\mathcal{T}$, l'équation (16) signifie que l'on connaît non seulement l'ordre de grandeur, mais encore l'allure de la variation de $\mathcal{T}$ dans un intervalle déterminé : c'est une condition qu'il est nécessaire d'imposer à la barrière de potentiel qui crée $\mathcal{T}$.

Supposons donc qu'une barrière de potentiel nous fournisse un coefficient $\mathcal{T}$ conduisant à une fonction f satisfaisant à la condition (16) avec pour λ et μ les ordres de grandeur requis; on pourra écrire d'après (14)

$$I = BT\,e^{-\frac{qa-Wm}{kT}} \times \left[\int_u^{\frac{2a}{10}} f\left(\frac{E}{a}\right) e^{-\frac{qE}{kT}}\,dE + \int_{\frac{2a}{10}}^\infty f\left(\frac{E}{a}\right) e^{-\frac{qE}{kT}}\,dE\right], \qquad (20)$$

u est compris entre 1 et 2 V, donc entre $\frac{a}{10}$ et $\frac{2a}{10}$. Dans la première intégrale on peut remplacer f par sa valeur (16) (exacte à quelques pour-cents près), ce qui donne avec la même précision :

$$I = I_m\,e^{-\frac{qu}{k\theta}}\left(1 + e^{\frac{qu}{k\theta}}\,e^{-\frac{2qu}{10k\theta}}\right) + \frac{I_m q}{\lambda k\theta}\int_{\frac{2a}{10}}^\infty f\left(\frac{E}{a}\right) e^{-\frac{qE}{kT}}\,dE, \qquad (21)$$

ou encore

$$I = I_m\,e^{-\frac{qu}{k\theta}} \times \left\{1 + e^{-\frac{q\left(\frac{2a}{10}-u\right)}{k\theta}} \times \left[-1 + \frac{q\,e^{\frac{2qa}{10k\theta}}}{\lambda k\theta}\int_{\frac{2a}{10}}^\infty f\left(\frac{E}{a}\right) e^{-\frac{qE}{kT}}\,dE\right]\right\}, \qquad (22)$$

et en posant dans l'intégrale $\frac{E}{a} = 0{,}2 + x$,

$$I = I_m\,e^{-\frac{qu}{k\theta}} \times \left\{1 + e^{-\frac{q}{k\theta}\left(\frac{2a}{10}-u\right)} \times \left[-1 + \frac{qa\,e^{-\frac{2qa(\theta-T)}{10k\theta T}}}{\lambda k\theta}\int_0^\infty f(0{,}2+x) \times e^{\frac{qa}{kT}x}\,dx\right]\right\}; \qquad (23)$$

La fonction f, qui est un coefficient de transmission est continue, et représentable au voisinage de la valeur 0,2 par un développement en série qui reste valable pour x supérieur à 0,2. Remplaçons l'intégrale par sa valeur asymptotique, ce qui est possible, puisque $\frac{qa}{kT}$ est grand, il vient alors

$$I = I_m\,e^{-\frac{qu}{k\theta}} \times \left\{1 + e^{-\frac{q}{k\theta}\left(\frac{2a}{10}-u\right)}\left[-1 + \frac{e^{-\frac{2qa(\theta-T)}{10k\theta T}}}{\lambda\theta} f(0{,}2)\right]\right\} \qquad (24)$$

f (0,2) est donnée par la relation (16) dans laquelle on remplace $\frac{E}{a}$ par 0,2; en substituantcette valeur (24) devient

$$I = I_m\,e^{-\frac{qu}{k\theta}}\left[1 + e^{-\frac{q}{k\theta}\left(\frac{2a}{10}-u\right)}\left(-1 + \frac{T}{\theta}\right)\right], \qquad (25)$$

$\frac{T-\theta}{\theta}$ est de l'ordre de $\frac{1}{10}$; (25) coïncide avec la loi expérimentale (5), avec une précision de l'ordre de grandeur de celle des expériences, si la deuxième exponentielle est de l'ordre de quelques dixièmes au plus, ce qui est vérifié sauf si $\frac{u}{a}$ se trouve au

voisinage immédiat de 0,2. Cela n'est pas bien gênant puisque la limite supérieure, voisine de 0,2, de l'intervalle dans lequel sont effectuées des mesures ayant une précision suffisante, ne saurait être déterminée d'une façon rigoureuse.

Remarquons que nous avons supposé que l'intégrale figurant dans (23) se confondait avec le premier terme de son développement asymptotique : il en est pratiquement toujours ainsi sauf si $\left(\frac{E}{a}\right)$ diffère trop rapidement de la forme (16) lorsque $\frac{E}{a}$ croît à partir de la valeur 0,2. S'il en était ainsi on serait amené à imposer à $e^{-\frac{q}{k\theta}\left(\frac{2a}{10}-u\right)}$ de demeurer plus petit que la valeur (quelques dixièmes) que nous avons envisagée et par suite à restreindre l'intervalle dans lequel (25) et (5) se confondent (la coïncidence devenant mauvaise lorsque $\frac{u}{a}$ approche trop près de la valeur 0,2).

Ces résultats montrent que la condition (16) est pratiquement suffisante pour que les faits expérimentaux relatifs à l'existence d'une température électronique de cathode soient expliqués avec un ordre de grandeur correct.

4. Le courant de saturation est donné par (15), qui s'écrit

$$I_s = BT\,\mathrm{e}^{-\frac{qa-W_m}{kT}}\left[\int_0^{\frac{a}{10}} f\left(\frac{E}{a}\right)\mathrm{e}^{-\frac{qE}{kT}}\,\mathrm{d}E + \int_{\frac{a}{10}}^{\infty} f\left(\frac{E}{a}\right)\mathrm{e}^{-\frac{qE}{kT}}\,\mathrm{d}E\right]. \qquad (26)$$

La condition (16) étant supposée vérifiée, ce qui vient d'être dit au paragraphe 3 s'applique à la deuxième intégrale et l'on peut écrire, compte tenu de (18) :

$$I_s = \frac{I_s q}{\alpha k T}\int_0^{\frac{a}{10}} f\left(\frac{E}{a}\right)\mathrm{e}^{-\frac{qE}{kT}}\,\mathrm{d}E + I_m\,\mathrm{e}^{-\frac{qa}{10k\theta}}. \qquad (27)$$

Puisque I_s et I_m sont du même ordre de grandeur, $I_m \mathrm{e}^{-\frac{qa}{10k\theta}}$ est très petit devant I_s et l'on doit avoir

$$\int_0^{\frac{a}{10}} f\left(\frac{E}{a}\right)\mathrm{e}^{-\frac{qE}{kT}}\,\mathrm{d}E = \frac{\alpha k T}{q} = \frac{\lambda k\theta}{q}\,\frac{I_s}{I_m}, \qquad (28)$$

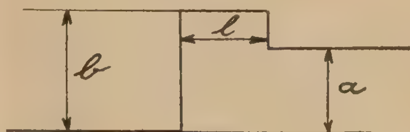
toujours avec une précision de l'ordre de quelques pour-cent.

La condition (28) doit s'ajouter à la condition (16) imposée à f pour que l'explication des faits constatés expérimentalement et rappelés en I soit valable. Il est impossible de remplacer (28) par une expression asymptotique, car une telle expression dépend de l'allure de f au voisinage de zéro et cette allure est précisément inconnue.

5. En résumé l'hypothèse de l'existence d'une barrière de potentiel nous a permis de trouver les conditions que doivent vérifier (avec une approximation de l'ordre de grandeur de la précision des mesures) le coefficient de réflexion. Il n'est pas possible d'en déduire l'allure de la barrière de potentiel : nous allons essayer une barrière de forme simple et montrer qu'elle fournit une représentation approchée de la barrière vraie en vérifiant que (16) et (28) sont satisfaites avec une bonne approximation.

III. — Essai d'une barrière de forme particulière.

1. La barrière la plus simple donnant lieu simultanément à une perte d'énergie qa et à un effet de « tunnel » est celle qui a la forme suivante :



(les potentiels vrais qui s'opposent à la sortie des électrons sont évidemment négatifs et valent $-a$ et $-b$).

Le coefficient de transparence conduit (*voir* Appendice) à la fonction $f\left(\frac{E}{a}\right)$ suivante :

$$f\left(\frac{E}{a}\right) = \frac{4\sqrt{\frac{E}{a}\left(1+\frac{E}{a}\right)}}{\left\{\frac{\xi(\xi-1)}{\xi-1-\frac{E}{a}}\,\mathrm{sh}^2\left[\frac{2\pi l}{h}\sqrt{2mqa\left(\xi-1-\frac{E}{a}\right)}\right] + 2\sqrt{\frac{E}{a}\left(1+\frac{E}{a}\right)} + 1 + 2\frac{E}{a}\right\}}, \qquad (29)$$

où $\xi = \frac{b}{a} > 1$ est le rapport de la hauteur du « tunnel » à celle de la barrière a et où l est la longueur du « tunnel ».

(29) est valable quel que soit $\frac{E}{a} > 0$. Si $\frac{E}{a} > \xi - 1$, c'est-à-dire si l'énergie de l'électron émergeant est supérieure à $q(b-a)$ ou encore si l'énergie de l'électron incident est supérieure à la hauteur (énergétique) du tunnel, le terme sous le sh devient imaginaire pur et le sh² devient le sin² d'une quantité réelle.

La condition (16) montre que lorsque $\frac{E}{a}$ varie de 0,1 à 0,2 f reste nettement petit devant l'unité, ce qui nous conduit à admettre que le sh² est grand

et que l'on peut sans erreur appréciable remplacer dans cet intervalle la fonction (29) par

$$f\left(\frac{E}{a}\right) = \frac{16\sqrt{\frac{E}{a}\left(1+\frac{E}{a}\right)}\left(\xi-1-\frac{E}{a}\right)}{\xi(\xi-1)} \times e^{-\frac{4\pi l}{h}\sqrt{2mqa\left(\xi-1-\frac{E}{a}\right)}}. \qquad (30)$$

Pour étudier plus commodément cette fonction, posons

$$10\frac{E}{a} = 1,5 + x.$$

Il vient en substituant

$$f = \frac{16}{\xi(\xi-1)}\sqrt{\frac{3\times 1,15}{20}} \times \sqrt{\left(1+\frac{2x}{3}\right)\left(1+\frac{x}{11,5}\right)}\left(\xi-1,15-\frac{x}{10}\right) \times e^{-\frac{4\pi l}{h}\sqrt{2mqa\left(\xi-1,15-\frac{x}{10}\right)}}. \qquad (31)$$

En ne conservant que les termes du premier degré dans le développement des radicaux et en comparant ces développements à celui de l'exponentielle limité également à son terme du premier degré, on met (32) sous la forme (33) :

$$f = 8\sqrt{\frac{3\times 1,16}{5}}\,\frac{\xi-1,15}{\xi(\xi-1)} \times e^{\left(\frac{1}{3}-\frac{0,1}{\xi-1,15}\right)x-\frac{4\pi l}{h}\sqrt{2mqa(\xi-1,15)}\left[1-\frac{0,1\,x}{2(\xi-1,16)}\right]}. \qquad (33)$$

(32) et (33) sont identiques à quelques pour-cent près pourvu que $\xi - 1,15$ ne soit pas trop petit et que $\frac{4\pi l}{h}\sqrt{2\,mqa\,(\xi-1,15)}\,\frac{1}{3\,200(\xi-1,15)^2}$ soit négligeable devant l'unité : Il suffit pour que nous puissions laisser de côté les termes du deuxième ordre dans les développements qui permettent de passer de (32) à (33) que

$$\left.\begin{aligned} &\xi - 1,15 > \frac{1}{5} \text{ environ,}\\ &\frac{4\pi l}{h}\sqrt{2\,mqa(\xi-1,15)} \ll 3\,200(\xi-1,15)^2. \end{aligned}\right\} \qquad (34)$$

Revenant à la variable $\frac{E}{a}$ la relation (33) s'écrit

$$f\left(\frac{E}{a}\right) = 8\sqrt{\frac{3\times 1,15}{5}}\,\frac{\xi-1,15}{\xi(\xi-1)} \times e^{\frac{0,3}{2(\xi-1,15)}-\frac{1}{2}-\frac{4\pi l}{h}\sqrt{2mqa(\xi-1,15)}\left[1+\frac{0,3}{4(\xi-1,15)}\right]} \times e^{\left[\frac{10}{3}-\frac{1}{\xi-1,15}+\frac{2\pi l}{h}\sqrt{2mqa(\xi-1,15)}\frac{1}{\xi-1,15}\right]\frac{E}{a}}. \qquad (35)$$

Cette équation fournit une fonction de $\frac{E}{a}$ qui possède avec une précision acceptable, la forme (16). L'identification des coefficients λ et μ cond uià deux équations qui déterminent ξ et $\frac{2\pi l}{h}\sqrt{2mqa}$. On ne peut les résoudre qu'approximativement et l'on constate que l'on a pour solution

$$\left.\begin{aligned} &\xi - 1,15 \# \frac{1}{5},\\ &\frac{2\pi l}{h}\sqrt{\frac{2\,mqa}{5}} \# 2,6. \end{aligned}\right\} \qquad (36)$$

Moyennant ces valeurs les conditions (34) sont vérifiées, l'hypothèse faite sur la confusion du sh et de l'exponentielle l'est également et (35) devient

$$f\left(\frac{E}{a}\right) \sim 4\,e^{-6,8}\,e^{12\frac{E}{a}} \sim 4.10^{-3,1}\,e^{12\frac{E}{a}} \qquad (37)$$

(37) est en bonne concordance avec (18) et (19). Ce résultat montre que la barrière proposée permet de satisfaire la condition (16), qui est la plus importante des deux relations que nous devons vérifier.

La condition (28) ne soulève pas de difficultés, comme le montre un raisonnement qualitatif simple : si f avait la forme (17) munie des valeurs (18) pour ses coefficients, dans l'intervalle 0 — 0,1 comme elle l'a, d'après ce que nous venons de voir, dans l'intervalle 0,1 — 0,2, l'intégrale figurant dans (28) aurait pour valeur $\frac{\lambda k \theta}{q}$ et (28) serait satisfait moyennant $I_m = I_s$. La présence du terme en $\sqrt{\frac{E}{a}}$ fait tendre la fonction f vers zéro, lorsque $\frac{E}{a}$ tend vers zéro, et diminue la valeur de l'intégrale (28) qui se trouve ainsi égale à $\frac{\lambda k \theta}{q}$ multiplié par un facteur r inférieur à 1. Il est encore possible de satisfaire (28) en supposant que $\frac{I_s}{I_m}$ est égal à ce facteur r. Autrement dit l'indétermination de la quantité $\frac{I_s}{I_m}$ permet de l'ajuster de façon que (28) soit vérifiée. La seule réserve est que I_m et I_s soient du même ordre de grandeur (ce que nous avons déjà supposé et que l'expérience confirme), c'est-à-dire que r ne soit pas trop petit. On se rend compte assez facilement que cette condition est vérifiée : la différence entre la valeur de f fournie par (17) et la forme réelle provient essentiellement du terme $\sqrt{\frac{E}{a}}$ la fonction vraie tend donc vers zéro avec une tangente verticale et se raccorde à la fonction (17) au point 0,1; l'aire sous la courbe n'est donc pas profondément modifiée. Un calcul plus précis sur lequel nous n'insisterons pas confirme ce résultat et montre que r est de l'ordre de 0,8.

Puisque $f\left(\frac{E}{a}\right)$ tend vers zéro lorsque E tend vers zéro, l'enrichissement du faisceau émergeant de la cathode en électrons très lents est plus faible que la loi (17) ne le laisserait supposer : il y a là une raison théorique [qui se superpose à l'effet de

charge d'espace dont nous avons déjà parlé en I (§ 1)] pour que l'expérience ne permette pas de trouver, pour les très faibles valeurs de u, une loi des courants résiduels de la forme (2).

2. Revenons aux formules (36), elles nous permettent de préciser l'ordre de grandeur de la barrière de potentiel : nous savons déjà que a est voisin de 10 V, il résulte de la valeur de ξ que b est voisin de 13,5 V. La longueur l du tunnel vaut

$$l = \frac{2{,}6\,h}{2\pi}\sqrt{\frac{5}{2\,mqa}} \# 2{,}7\ \text{Å}. \tag{38}$$

C'est une valeur qui est de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques, ce qui est tout à fait vraisemblable.

3. Nous avons signalé en I (§ 1) que θ variait avec T suivant la loi

$$\theta = \sigma T + \tau, \tag{39}$$

où $\sigma < 1$. La relation (39) n'est valable expérimentalement que si T' varie entre 900 et 1200° K; posons donc

$$\theta = T_0 + \theta', \qquad T = T_0 + T'; \tag{40}$$

où $T_0 = 1000°$ K, de façon à ramener l'origine des axes de coordonnées T', θ' dans la région où se font les expériences. Il vient alors, si l'on se borne au premier terme du développement du dénominateur.

$$\begin{aligned} \frac{\theta - T}{\theta T} &= \frac{\theta' - T'}{(T_0 + \theta')(T_0 + T')} \\ &= \frac{\theta' - T'}{T_0^2}\left(1 - \frac{T_0}{\theta'} - \frac{T'}{T_0}\right). \end{aligned} \tag{41}$$

Compte tenu de (39), qui s'écrit également $\theta' = \sigma T' + \tau'$, il vient, en se bornant toujours aux termes du premier degré :

$$\frac{\theta - T}{\theta T} = \frac{\tau'}{T_0^2}\left(1 - \frac{\tau'}{T_0}\right)\left[1 - \frac{2\sigma\tau' + T_0(1 - \sigma)}{\tau'(T_0 - \tau')}T'\right]. \tag{42}$$

Le coefficient de T' ne peut être nul, puisque les quantités σ, τ', T_0 sont positives et puisque $\sigma < 1$; la quantité $\frac{\theta - T}{\theta T}$ varie donc avec la température; elle diminue quand celle-ci s'élève. En nous reportant à (16) et (17) nous constatons que $\frac{\mu}{a}$ varie en fonction de T comme $\frac{\theta - T}{\theta T}$; il en résulte que la barrière de potentiel doit être modifiée par une variation de température, car la quantité $\frac{\mu}{a}$ a été [*voir* équat. (35)] trouvée égale à

$$\frac{\mu}{a} = \frac{10}{3a} - \frac{1}{b - 1{,}15\,a} + \frac{2\pi l}{h}\sqrt{\frac{2\,mq}{b - 1{,}15\,a}}. \tag{43}$$

La valeur de $\frac{\mu}{a}$ est d'ailleurs très voisine de $\frac{2\pi l}{h}\sqrt{\frac{2\,mq}{b - 1{,}15\,a}}$ les autres termes figurant dans (43) restant faibles devant ce dernier. La variation de θ en fonction de T nous conduit donc à penser que la quantité

$$\frac{l}{\sqrt{b - 1{,}15\,a}} \tag{44}$$

diminue lorsque la température s'élève. Les trois paramètres a, b et l varient sans doute simultanément et l'on ne peut rien affirmer de certain sur leurs variations propres en fonction de la température. Cependant, si l'on admet que la barrière de potentiel est due à une couche double adsorbée à la surface de la cathode, il est raisonnable de penser que la largeur l de la barrière diminue quand la température augmente, puisque la distance moyenne entre les atomes décroît quand l'agitation thermique croît.

Conclusion.

En partant des résultats expérimentaux précités, nous avons montré que :

L'existence d'une température électronique des cathodes à oxydes supérieure à leur température thermodynamique, peut s'expliquer par la présence, à la surface de la cathode, d'une barrière de potentiel du type « à crête »; la largeur de cette barrière, supposée rectangulaire, serait d'environ 2,7 Å, et sa hauteur au-dessus du potentiel dans le métal, de l'ordre de 13,5 V, soit environ 4,5 V au-dessus du niveau de Fermi.

APPENDICE.

Démonstration de la formule (29).

L'équation de Schrödinger s'écrit par un électron d'énergie $\mathcal{E}$

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(\mathcal{E} + qU)\psi = 0, \tag{45}$$

la barrière de potentiel proposée en III (§ 1) correspond à la fonction U suivante :

$$\left.\begin{aligned} U &= 0 \quad \text{si} \quad z < 0, \\ U &= -l \quad \text{si} \quad 0 < z < l, \\ U &= -a \quad \text{si} \quad z > l, \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

et l'équation (45) devient

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\mathcal{E}\psi = 0 \quad \text{si} \quad z < 0, \\ &\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(\mathcal{E} - qb)\psi = 0 \quad \text{si} \quad 0 < z < l, \\ &\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(\mathcal{E} - qa)\psi = 0 \quad \text{si} \quad z > l. \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Dans cette équation, l'énergie $\mathcal{E}$ est l'énergie totale (cinétique et potentielle) de l'électron; puisque

$\mathcal{E} = 0$ si $z < 0$, $\mathcal{E}$ représente l'énergie cinétique de l'électron incident, l'énergie cinétique de l'électron émergeant est alors

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} - qa. \tag{48}$$

Nous nous intéressons à un faisceau d'électrons tombant sur la barrière de potentiel. Un tel faisceau doit être représenté à l'infini par des ondes planes : pour z infini négatif on peut avoir deux ondes se propageant en sens inverse, car la réflexion sur la barrière est possible (le point $z = -\infty$ est une source, mais rien ne l'empêche d'être également un puits), par contre, pour z infini positif on ne peut avoir qu'une onde plane (ce point est un puits nécessairement); comme les solutions élémentaires de (47) sont précisément des ondes planes, ce sont elles qui sont les solutions intéressantes. La solution ψ peut donc s'écrire :

$$\left.\begin{array}{l}
\text{si } z < 0 : \\
\quad \psi_{\rm I} = e^{-i(\lambda_1 x + \mu_1 y + \nu_1 z)} + A\, e^{-i(\lambda_1 x + \mu_1 y + \nu_1 z)} \\
\quad \left(\text{avec } \nu_1 > 0 \text{ et } \lambda_1^2 + \mu_1^2 + \nu_1^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2}\mathcal{E}\right), \\
\text{si } 0 < z < l : \\
\quad \psi_{\rm II} = B_1\, e^{-i(\lambda_2 x + \mu_2 y - \nu_2 z)} + B_2\, e^{-i(\lambda_2 x + \mu_2 y + \nu_2 z)} \\
\quad \left[\text{avec } \lambda_2^2 + \mu_2^2 + \nu_2^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2}(\mathcal{E} - qb)\right], \\
\text{si } z > l : \\
\quad \psi_{\rm III} = C\, e^{-i(\lambda_3 x + \mu_3 y + \nu_3 z)} \\
\quad \left[\text{avec } \nu_3 > 0 \text{ et } \lambda_3^2 + \mu_3^2 + \nu_3^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2}(\mathcal{E} - qa)\right],
\end{array}\right\} \tag{49}$$

le raccord de ces solutions pour $z = 0$ et $z = l$ impose

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3, \qquad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \tag{50}$$

[ce qui permet de mettre partout en facteur le terme $e^{-i(\lambda_1 x + \mu_1 y)}$] et

$$1 + A = B_1 + B_2, \qquad B_1\, e^{i\nu_2 l} + B_2\, e^{-i\nu_2 l} = C\, e^{-i\nu_3 l}. \tag{51}$$

Le raccord des dérivées normales (dérivées par rapport à z) impose

$$\left.\begin{array}{r}
i\nu_1(A - 1) = i\nu_2(B_2 - B_1), \\
i\nu_2(B_2\, e^{i\nu_2 l} - B_1\, e^{-i\nu_2 l}) = -\, i\nu_3 C\, e^{-i\nu_3 l},
\end{array}\right\} \tag{52}$$

$\mathcal{E}$ représente l'énergie cinétique totale de l'électron incident. Si l'on appelle $\mathcal{E}_1$ son énergie cinétique de translation le long de z et $\mathcal{E}'_1$ l'énergie cinétique de translation le long de z de l'électron émergeant, les dernières équations (49) (celles qui sont entre parenthèses) s'écrivent, compte tenu, de (50)

$$\left.\begin{array}{c}
\nu_1^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2}\mathcal{E}_1, \qquad \nu_2^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2}(\mathcal{E}_1 - qb), \\
\nu_3^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2}(\mathcal{E}_1 - qa)
\end{array}\right\} \tag{53}$$

ou encore

$$\left.\begin{array}{c}
\nu_1^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2}(\mathcal{E}'_1 + qa), \qquad \nu_2^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2}[\mathcal{E}'_1 - q(b - a)], \\
\nu_3^2 = \dfrac{8\pi^2 m}{h^2}\mathcal{E}'_1.
\end{array}\right\} \tag{54}$$

Supposons que $\mathcal{E}'_1$ soit inférieur à $q(b - a)$ c'est-à-dire que $\mathcal{E}_1$ soit inférieur à qb, ν_2^2 est négatif et ν_2 est imaginaire pur : nous poserons $i\nu_2 = \nu'$, ce qui donne

$$\nu'^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}[q(b - a) - \mathcal{E}'_1]. \tag{55}$$

Le système d'équations (51), (52) peut être résolu en A, $B_1 B_2$, C, il fournit les amplitudes des ondes correspondantes, lorsque l'onde incidente a l'amplitude 1; en particulier A est l'amplitude de l'onde réfléchie, C celle de l'onde transmise. AA^* est donc le coefficient de réflexion et $1 - AA^*$ le coefficient de transmission. CC^* n'est pas tout à fait égal au coefficient de transmission car l'onde transmise n'a pas la même longueur d'onde que l'onde incidente, l'égalité du flux entrant et du flux sortant montre que

$$\nu_1(1 - AA^*) = \nu_3 CC^*, \tag{56}$$

et par suite le coefficient de transmission $\mathcal{T}$ est égal à $\frac{\nu_3 CC^*}{\nu_1}$ on vérifie aisément en résolvant (51), (52) que (56) est effectivement vérifié et que, tous calculs faits $\mathcal{T} = 1 - AA^*$ est donné par

$$\mathcal{T} = \frac{4\nu_1\nu_3}{\left(\nu'^2 + \nu_1^2 + \nu_3^2 + \dfrac{\nu_1^2\nu_3^2}{\nu'^2}\right)\mathrm{sh}^2\,\nu' l + \nu_1^2 + \nu_3^2 + 2\nu_1\nu_3}, \tag{57}$$

en remplaçant les ν par leurs valeurs (54) et (55), on obtient

$$\mathcal{T} = \frac{4\sqrt{\mathcal{E}'_1(\mathcal{E}'_1 + qa)}}{\left\{\begin{array}{l}\dfrac{q^2 b(b - a)}{q(b - a) - \mathcal{E}'_1}\,\mathrm{sh}^2\left\{\dfrac{2\pi l}{h}\sqrt{2m[q(b - a) - \mathcal{E}'_1]}\right\} \\ \quad + 2\mathcal{E}'_1 + qa + 2\sqrt{\mathcal{E}'_1(\mathcal{E}'_1 + qa)}\end{array}\right\}}. \tag{58}$$

Si l'on exprime $\mathcal{E}'_1$ en électrons volts en posant $\mathcal{E}'_1 = qE$ et si l'on fait systématiquement apparaître le rapport $\frac{E}{a}$ dans (58), on obtient la valeur de $\mathcal{T}$ en fonction de $\frac{E}{a}$ ou E est, en électrovolts, l'énergie de translation le long de z des électrons émergeants. Si l'on se reporte à l'équation (11) on constate que c'est précisément la définition de la fonction f. On a donc, en posant $\frac{b}{a} = \xi$:

$$f\left(\frac{E}{a}\right) = \frac{4\sqrt{\dfrac{E}{a}\left(1 + \dfrac{E}{a}\right)}}{\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\xi(\xi - 1)}{\xi - 1 - \dfrac{E}{a}}\,\mathrm{sh}^2\left[\dfrac{2\pi l}{h}\sqrt{2mqa\left(\xi - 1 - \dfrac{E}{a}\right)}\right] \\ \quad + 2\dfrac{E}{a} + 1 + 2\sqrt{\dfrac{E}{a}\left(1 + \dfrac{E}{a}\right)}\end{array}\right\}},$$

la relation (59) est identique à la relation (29) qu'il s'agissait d'établir.

Manuscrit reçu le 23 décembre 1950.

CALCUL QUANTIQUE DE L'ANISOTROPIE DIAMAGNÉTIQUE DES MOLÉCULES ORGANIQUES II. — PRINCIPAUX GROUPES D'HYDROCARBURES AROMATIQUES

Par MM. Gaston BERTHIER, Marcel MAYOT et Bernard PULLMAN.

Sommaire. — La méthode décrite dans l'article précédent est utilisée pour la détermination théorique de l'anisotropie diamagnétique des principaux groupes d'hydrocarbures conjugués : molécules polybenzéniques condensées, phényléthylènes, polyphényles, dérivés quinodiméthaniques des hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes tels les fulvènes, l'azulène, etc. La signification des résultats du calcul est analysée en relation avec les indications des mesures magnétiques et, également, en relation avec les autres caractéristiques de la structure électronique de ces hydrocarbures.

L'existence de relations entre les propriétés magnétiques des molécules organiques et leur structure électronique a été mise en évidence par Pascal [1], qui a établi une systématique permettant de calculer la susceptibilité diamagnétique moyenne d'une molécule K par additivité des susceptibilités K_A des atomes qui la composent :

$$K = \Sigma K_A + \Sigma\lambda,$$

$\Sigma\lambda$ étant la somme des incréments caractérisant les différents « accidents » structuraux présents dans la molécule. Les incréments λ sont en général positifs; cependant ceux qui traduisent l'existence d'un noyau aromatique sont négatifs, correspondant ainsi à une exaltation du diamagnétisme. Il est intéressant de connaître non pas seulement la susceptibilité moyenne K mais aussi les susceptibilités K_1, K_2, K_3 suivant trois axes de référence Ox, Oy, Oz liés à la molécule; c'est particulièrement le cas des molécules conjuguées parce qu'il existe dans ces composés, en raison de leur planéité, une direction privilégiée, la direction Oz perpendiculaire au plan de la molécule. On constate que la susceptibilité est beaucoup plus grande dans la direction Oz que dans le plan de la molécule. Ces variations de susceptibilité, qui constituent l'anisotropie diamagnétique, ont été attribuées, comme les autres propriétés spécifiques des composés aromatiques, à la présence d'électrons mobiles non localisés sur des liaisons particulières, appelés électrons π [2].

Compléments sur l'application de la méthode des orbitales moléculaires à l'étude du diamagnétisme des hydrocarbures aromatiques. — La méthode que nous avons exposée dans le premier article de cette série permet de calculer la part ΔK, qui résulte dans la susceptibilité diamagnétique selon l'axe Oz d'une molécule donnée de la non-localisation des électrons π autour d'atomes déterminés et de leur circulation sur des orbitales de dimensions moléculaires. On a

$$\Delta K = \sum_1^p \frac{d^2\gamma}{dH^2}\beta,$$

la sommation étant étendue à l'ensemble des orbitales moléculaires occupées dans l'état fondamental. Dans l'expression de ΔK figurent d'une part les surfaces s des différents polygones formés par les liaisons figurant dans le schéma de la molécule, et d'autre part l'intégrale d'échange β de la liaison C_{arom}-C_{arom}. Comme l'on suppose généralement dans les calculs que les intégrales d'échange affectées aux différentes liaisons sont toutes égales entre elles, nous avons pris d'une manière analogue pour aires de ces différents polygones celles de polygones réguliers ayant des côtés de 1,39 Å. Quant à l'intégrale d'échange β, qui figure dans l'expression de ΔK comme dans celles de beaucoup d'autres grandeurs physiques que la méthode des orbitales moléculaires permet d'atteindre, sa valeur dépend du phénomène étudié et des approximations utilisées dans l'établissement de l'équation séculaire. On exprime souvent les valeurs obtenues pour ΔK en fonction de la susceptibilité calculée du benzène ΔK_{benz}, ce qui revient à supposer le même β dans le benzène et le composé étudié. L'étude théorique des propriétés des hydrocarbures conjugués, et spécialement celle des spectres d'absorption, ayant mis en évidence des variations significatives de β d'une molécule à l'autre, il nous a semblé utile d'exprimer les susceptibilités non seulement en fonction de celle du benzène mais aussi en fonction de la quantité β elle-même.

Dans le développement de la méthode de calcul des suceptibilités diamagnétiques dont nous avons rappelé le principe dans le premier article, il avait été tout d'abord supposé par London que les fonc-

tions d'onde monoatomiques à partir desquelles sont construites les fonctions d'onde moléculaires sont orthogonales. Brooks [3] a ultérieurement montré que l'on peut introduire sans difficultés dans la méthode de London les intégrales de recouvrement S_{kl}, en utilisant un procédé entièrement analogue à celui proposé par Wheland pour le calcul des énergies de résonance [4]. Si l'on suppose d'une part les intégrales coulombiennes des différents atomes toutes égales et d'autre part les intégrales d'échange des différentes liaisons proportionnelles aux intégrales de recouvrement correspondantes (et c'est en particulier le cas dans la méthode de calcul développée dans le premier article), l'introduction des intégrales de recouvrement ne modifie en rien la forme des équations séculaires, mais les énergies correspondant aux racines y de ces équations sont alors données par l'expression

$$E = \alpha - \frac{y}{1 - Sy}\gamma,$$

γ étant la nouvelle intégrale d'échange $\gamma = \beta - S\alpha$ et S l'intégrale de recouvrement pour la liaison C_{arom}-C_{arom} (on adopte $S = 0{,}25$). Si les racines y de l'équation séculaire et les valeurs correspondantes de la quantité $x = \frac{y}{1 - Sy}$ figurant dans E sont données en fonction du paramètre ω par les développements

$$y_p = (y_0)_p + \lambda_p\omega + \mu_p\omega^2$$

et

$$x_p = (x_0)_p + \lambda'_p\omega + \mu'_p\omega^2,$$

il suffit de remplacer x et y par les développements précédents dans la relation $x = \frac{1 - Sy}{y}$ pour obtenir les valeurs de λ' et μ' qui permettent de passer des valeurs approchées de y aux valeurs approchées de

$$x_0 = \frac{y_0}{1 - Sy_0}, \qquad \lambda' = \frac{\lambda}{(1 - S_0\ )^2},$$

$$\mu' = \frac{\mu}{(1 - Sy_0)^2} + \frac{S\lambda^2}{(1 - Sy_0)^3}.$$

Il est alors aisé de calculer

$$\Delta K = \sum_1^p \frac{d^2 x}{dH^2}\gamma.$$

Sur la comparaison de la théorie avec l'expérience. — Les mesures expérimentales ne fournissent pas directement la valeur de K, mais seulement la susceptibilité totale K_3 de la molécule selon l'axe Oz. Au contraire, K_1 et K_2 représentent l'apport des électrons autres que les électrons π à la susceptibilité dans le plan de la molécule, puisque ces derniers n'y contribuent pratiquement pas [2 b]. Quand K_1 et K_2 sont peu différents, on peut admettre que cet apport est approximativement isotrope et que par suite la contribution K_l des électrons autres que les électrons π à la susceptibilité selon l'axe Oz est égale à la susceptibilité moyenne dans le plan de la molécule; la contribution $\Delta K'$ des électrons π est alors égale selon Mme Lonsdale [2 c] à l'anisotropie diamagnétique $K_3 - \frac{1}{2}(K_1 + K_2)$. Une telle approximation ne semble plus utilisable quand les susceptibilités K_1 et K_2 sont assez différentes, par exemple dans le cas des hydrocarbures présentant des liaisons multiples assez localisées (phénylpolyènes). On peut alors prendre pour expression générale de l'anisotropie diamagnétique la quantité

$$\Delta K'' = (K_3 - K_l) + (K_2 - K_l) + (K_1 - K_l) = 3(K - K_l),$$

où K est la susceptibilité diamagnétique moyenne de la molécule et K_l une susceptibilité théorique calculée par additivité à partir des susceptibilités atomiques. Il est facile de voir que l'anisotropie $\Delta K''$ ainsi définie s'identifie avec $\Delta K'$, si

$$K_l = \frac{1}{3}(K_1 + K_2 + K_l),$$

c'est-à-dire si K_l représente l'apport des électrons autres que les électrons π à la susceptibilité moyenne de la molécule, car

$$\Delta K'' = K_1 + K_2 + K_3 - 3K_l = K_3 - K_l = \Delta K'.$$

Pacault [5] pose :

$$K_l = \Sigma K_A - 5{,}45\,n,$$

n étant le nombre de « doubles liaisons aromatiques » dans le composé considéré; K_l représente donc la somme des suceptibilités des différents atomes composant la molécule, la susceptibilité de l'atome de carbone « aromatique » étant obtenue en ajoutant à sa susceptibilité atomique propre la moitié de l'incrément caractérisant la double liaison C = C dans la systématique de Pascal

$$K_{C_{arom}} = \left(-6{,}0 + \frac{5{,}45}{2}\right)\cdot 10^{-6} = -3{,}275\cdot 10^{-6},$$

Shiba et Hazato [6] préfèrent utiliser l'incrément caractérisant l'existence de plusieurs doubles liaisons conjuguées qui reste dans tous les cas voisins de $-10{,}5\cdot 10^{-6}$ [7], et posent :

$$K_{C_{arom}} = \left(-6{,}0 + \frac{10{,}56}{4}\right)\cdot 10^{-6} = -3{,}36\cdot 10^{-6}.$$

Dans un calcul du même type, Pauling [2 b] avait utilisé $K_{C_{arom}} = -4{,}5\cdot 10^{-6}$. L'existence de systématiques numériquement différentes montre qu'il n'est pas aisé de relier les résultats des mesures de susceptibilité diamagnétique aux indications de la théorie, les anisotropies que définissent ces systématiques n'étant pas déterminées de façon absolue par les caractéristiques des électrons π dans la molécule considérée.

Les résultats. — Le tableau ci-après contient les résultats du calcul pour les principaux groupes d'hydrocarbures aromatiques simples dans l'approximation $S = 0$ et $S = 0{,}25$ et les valeurs qu'on peut déduire des mesures expérimentales par les différents procédés indiqués plus haut. Pour le calcul des anisotropies diamagnétiques par la méthode de Pacault à partir des susceptibilités moyennes, nous avons appliqué la formule $K_i = \Sigma K_A$ en prenant successivement comme susceptibilité du carbone aromatique $-3{,}275.1^{-6}$ (Pacault) et $-3{,}36.10^{-6}$ (Hazato-Shiba) et en utilisant autant que possible les valeurs indiquées par Mme Lonsdale [2 c, 8] pour les susceptibilités moyennes, de manière à avoir un ensemble de données expérimentales homogène.

Discussion des résultats. — *a. Chaînes ouvertes.* — Il est facile de voir de proche en proche, que l'équation séculaire correspondant à une chaîne conjuguée de forme quelconque, quels que soient les paramètres utilisés pour caractériser les différentes liaisons, est indépendante du champ magnétique tant qu'on néglige les interactions entre atomes non directement liés. La méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation de London ne saurait donc rendre compte des variations de susceptibilité manifestées par certains polyacides non saturés (acide maléique) [8]. Étant donnée l'absence de données expérimentales concernant les chaînes ouvertes purement carbonées, on ne peut affirmer que les électrons des liaisons multiples sont directement responsables de ce phénomène en raison de leur conjugaison, et conclure ainsi à une insuffisance de la méthode.

b. Hydrocarbures polybenzéniques condensés. — Comme l'avait déjà remarqué London, théorie et expérience s'accordent pour attribuer en général aux hydrocarbures condensés polybenzéniques une anisotropie supérieure à celle que posséderait le composé hypothétique possédant le même nombre de noyaux benzéniques indépendants (1). Cependant, bien que l'anisotropie calculée soit inférieure à celle que posséderait le monocycle disposant du même nombre d'atomes ($\Delta K = 2{,}18\,\Delta K_{\text{benz}}$ pour le naphtalène et $2{,}32\,\Delta K_{\text{benz}}$ pour le monocycle à 10 atomes de carbone), elle reste cependant supérieure à l'anisotropie expérimentale. Cette exagération de l'effet diamagnétique est due selon Brooks [3] au fait bien connu que la méthode des orbitales moléculaires attribue une trop grande importance à la contribution des formes ioniques. Quoi qu'il en soit, la méthode semble indiquer correctement l'ordre dans lequel doivent se classer les isomères, comme le montre l'exemple de l'anthracène et du phénanthrène; il faut remarquer à ce sujet que le calcul des anisotropies à partir des susceptibilités moyennes fournit pour l'anthracène et le phénanthrène des nombres très voisins, mais que la susceptibilité moyenne de l'anthracène peut atteindre avec un échantillon parfaitement pur $-134{,}2.10^{-6}$ [9], valeur qui correspond à une anisotropie notablement supérieure ($3{,}28\,\Delta K_{\text{benz}}$ par la méthode de Pacault).

(1) Il n'en est peut-être plus de même pour les hydrocarbures hautement condensés, comme le montre l'exemple du coronène, auquel la théorie attribue, selon Squire [10], une susceptibilité ΔK égale à 4,56 fois celle du benzène seulement.

Ajouté à la correction des épreuves. — Nous avons refait le calcul de Squire relatif au coronène et nous avons trouvé que la susceptibilité théorique de cette molécule ΔK est en réalité égale à 10 fois celle du benzène (*voir* à ce sujet le 3e article de cette série).

c. Phényléthylènes, phénylpolyènes et polyphényles. — On constate dans ce groupe de corps formés de noyaux benzéniques linéairement conjugués, soit directement (polyphényles), soit par l'intermédiaire d'une chaîne carbonée, que la contribution des électrons π à la susceptibilité ΔK est inférieure à celle qu'on obtient pour un nombre égal de noyaux benzéniques indépendants. Dans cette série, l'évolution des propriétés diamagnétiques est donc inverse de celle des propriétés liées aux énergies de résonance [11]. La même conclusion résulte de la comparaison de deux isomères de ce groupe : le stilbène dont la conjugaison est plus forte, présente un ΔK plus faible que le $\alpha.\alpha$-diphényléthylène dont la conjugaison est plus faible. Le cas des polyphényles mérite une attention particulière du fait que la méthode de Lonsdale fait correspondre à ces corps une anisotropie diamagnétique supérieure à celle d'un nombre égal de noyaux indépendants, en désaccord avec les indications de la théorie (2); ce désaccord n'est peut-être pas réel, car il existe dans le cas des polyphényles des différences de susceptibilités diamagnétiques dans le plan de la molécule plus accentuées que pour les hydrocarbures condensés ($K_1 = 96{,}8.10^{-6}$ et $K_2 = 88{,}1.10^{-6}$ pour le terphényle). Un exemple d'évolution analogue est fourni par la comparaison du stilbène et du tolane : on peut rendre compte des différences de propriétés produites par le remplacement de la double liaison centrale du stilbène par une triple liaison en employant simplement des intégrales de résonance différentes de β pour les liaisons extra-nucléaires ($\beta_{C-C} = 0{,}9\,\beta$ et $\beta_{C\equiv C} = 1{,}7\,\beta$ par exemple) [13]. La structure électronique des noyaux benzéniques du dérivé acétylénique diffère alors moins que celle des noyaux du dérivé éthylénique, de la structure d'un benzène isolé en raison de la plus faible capacité de résonance de la triple liaison; il en résulte que la contribution des électrons π_x du tolane à la susceptibilité de la molécule est plus voisine de celle de noyaux benzéniques indépendants et supérieure à celle obtenue pour le stilbène.

(2) Pour le biphényle, les valeurs théoriques indiquées par London et Brooks ne sont pas exactes, comme l'a remarqué Mc Weeny [12].

COMPOSÉS.		VALEURS THÉORIQUES ΔK. $S = 0$. $.10^{-17}\beta$.	$.\Delta K_{benz}$.	$S = 0.25$. $.10^{-17}\gamma$.	$.\Delta K_{benz}$.	VALEURS EXPÉRIMENTALES. $\frac{\Delta K'}{\Delta K'_{benz}}$ (Lonsdale).	$\frac{\Delta K''}{\Delta K''_{benz}}$ (Pacault).	$\frac{\Delta K''}{\Delta K'_{benz}}$ (Hazato-Shiba).
Benzène		1,293	1	1,197	1	1	1	1
Naphtalène		2,826	2,185	2,659	2,219	2,11	2,06	2,07
Anthracène		4,460	3,448	4,229	3,530	3,38	3,08	3,10
Phénanthrène		4,198	3,246	3,962	3,307	3,07	3,01	3,03
Styrolène	Ph—=	1,188	0,919	1,106	0,923	–	0,73	
Phénylbutadiène	Ph—=—=	1,168	0,903	1,081	0,902	–	–	–
Stilbène	Ph—=—Ph	2,321	1,794	2,158	1,801	–	1,61	
Diphénylbutadiène	Ph—=—=—Ph	2,276	1,760	2,116	1,767	–	1,41	–
Tolane	Ph—≡—Ph	2,472	1,911	2,298	1,918		1,98	–
α.α-diphényléthylène	$(Ph)_2$—=	2,400	1,856	2,232	1,863	–	1,76	
Tétraphényléthylène	$(Ph)_2$—=—$(Ph)_2$	4,631	3,581	4,305	3,593		–	–
Biphényle	Ph—Ph	2,416	1,868	2,247	1,876	2,20	1,92	1,92
P-terphényle	Ph— —Ph	3,530	2,729	3,287	2,744	3,31	2,92	2,91
P-benzoquinodiméthane		0,342	0,265	0,293	0,245	–	–	–
O-benzoquinodiméthane		0,444	0,344	0,349	0,291	–	–	–
1.4-naphtoquinodiméthane		0,469	1,156	1,355	1,131	–	–	–
2.3-naphtoquinodiméthane		1,177	0,749	0,866	0,723	–	–	–
1.5-naphtoquinodiméthane		1,022	0,790	0,911	0,760	–	–	–
2.6-naphtoquinodiméthane		0,975	0,754	0,867	0,724	–	–	–

COMPOSÉS.	VALEURS THÉORIQUES ΔK. $s = 0$. $.10^{15}\beta$.	$s = 0$. $.\Delta K_{benz}$.	$s = 0.25$. $.10^{15}\gamma$.	$s = 0.25$. $.\Delta K_{benz}$.	VALEURS EXPÉRIMENTALES. $\frac{\Delta K'}{\Delta K'_{benz}}$ (Lousdale).	$\frac{\Delta K''}{\Delta K''_{benz}}$ (Pacault).	$\frac{\Delta K''}{\Delta K''_{benz}}$ (Hazato-Shiba).
10-anthraquinodiméthane	2,504	1,936	2,325	1,941	–	–	–
-diphénoquinodiméthane	1,104	0,853	0,980	0,818	–	–	–
-stilbénoquinodiméthane	1,044	0,807	0,932	0,778	–	–	–
ulvène	0,098	0,076	0,237	0,196	–	–	–
enzofulvène	1,152	0,890	1,249	1,042	–	–	–
ibenzofulvène	2,198	1,700	2,238	1,868	–	–	–
ibiphénylèneéthylène	3,448	2,667	3,678	3,071	–	–	–
zulène	2,917	2,256	2,718	2,269	–	–	–
eptafulvène	0,203	0,157	− 0,087	−0,073	–	–	–
entalène	− 3,594	−2,778	− 3,026	−2,526	–	–	–
eptalène	−10,786	−8,340	−11,891	−9,926	–	–	–
ulvalène	− 2,706	−2,092	− 1,874	−1,565	–	–	–
iphénylène	− 0,169	−0,131	− 0,204	−0,170	–	–	–

d. Quinodiméthanes. — Les valeurs théoriques obtenues pour ce groupe de corps sont très inférieures à celles des hydrocarbures dont ils dérivent, comme l'avaient déjà remarqué Évans, de Heer et Gergely dans le cas du paraquinodiméthane [14]. L'exemple des naphtoquinodiméthanes isomères montre d'une manière frappante qu'il n'y a pas de relation *explicite* entre le degré de délocalisation des doubles liaisons extracycliques, c'est-à-dire l'importance relative des « structures quinoïdes », et les susceptibilités calculées ΔK. Les données expérimentales disponibles concernent en général les quinones et non les quinodiméthanes; Évans et coll. ont montré qu'il semble pour le moins difficile d'obtenir un accord entre les anisotropies expérimentales des quinones, assez voisines de celles des hydrocarbures non substitués, et les valeurs calculées au moyen des paramètres caractérisant la liaison C = O. En fait, il n'est pas exclu qu'une partie de l'anisotropie diamagnétique des quinones soit due à la même cause que celle des chaînes ouvertes oxygénées, si bien que compte tenu des difficultés inhérentes à tout choix de paramètres, l'étude théorique des propriétés diamagnétiques des quinones s'avère particulièrement difficile.

e. Hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes. — Les composés de ce groupe sont à l'exception du biphénylène, des hydrocarbures non alternants. On sait que les renseignements donnés par la méthode des orbitales moléculaires sont dans ce cas moins sûrs que pour les hydrocarbures alternants [15], mais que néanmoins la méthode décrit de façon satisfaisante l'évolution des principales propriétés dans ces composés [16].

On constate d'abord que l'introduction de l'intégrale de recouvrement S entraîne des modifications beaucoup plus prononcées dans les valeurs relatives des susceptibilités calculées ΔK, que pour les hydrocarbures benzéniques. L'effet diamagnétique se trouve augmenté pour les hydrocarbures à noyau pentagonal et diminué pour ceux à noyau heptagonal. Ces variations semblent dues au fait que l'introduction de cette intégrale augmente l'importance de la contribution des niveaux occupés les plus hauts à la susceptibilité totale ΔK, contribution qui est positive dans le cas des cycles pentagonaux et négative dans celui des cycles heptagonaux; d'une manière corrélative, la susceptibilité relative de l'azulène, qui est formé par la jonction d'un noyau pentagonal à un noyau heptagonal, est très peu modifiée.

Comme précédemment, les susceptiblités des composés qui mettent en conjugaison un noyau et une chaîne ouverte ou plusieurs noyaux par l'intermédiaire d'une chaîne, sont faibles; la susceptibilité ΔK, très faible pour le fulvène (et même négative pour l'heptafulvène quand on tient compte de S), augmente avec l'adjonction de noyaux benzéniques mais reste toujours inférieure à celle des isomères benzéniques, comme le montre la comparaison du benzofulvène et du naphtalène, du dibenzofulvène et de l'anthracène ou du phénanthrène. Au contraire les susceptibilités ΔK des composés formés uniquement de noyaux accolés peuvent être importantes et dépassent même dans le cas de l'azulène les valeurs obtenues dans les hydrocarbures benzéniques condensés possédant le même nombre de noyaux, à condition de supposer que l'intégrale d'échange β servant d'unité reste sensiblement constante dans tous ces composés. En fait, la comparaison des prévisions théoriques avec les résultats expérimentaux montre que cette approximation, déjà insuffisante en ce qui concerne les molécules polybenzéniques, est particulièrement mauvaise dans le cas des hydrocarbures non benzénoïdes comme les fulvènes [16] ou l'azulène [17]; ainsi les données expérimentales relatives à l'énergie de résonance ou au spectre d'absorption conduisent à utiliser pour l'azulène un β bien inférieure à celui de son isomère benzénique, le naphtalène, et par conséquent à prévoir comme susceptibilité ΔK de l'azulène une valeur probablement inférieure à celle du naphtalène.

Au point de vue expérimental, on a mesuré récemment les susceptibilités diamagnétiques moyennes de quelques dérivés fulvéniques [18]; les valeurs obtenues correspondent pour le diphénylbenzofulvène et le diphényldibenzofulvène à une anisotropie $\Delta K''$ égale respectivement à -107.10^{-6} et -176.10^{-6}; l'augmentation expérimentale de l'anisotropie avec l'adjonction d'un noyau benzénique supplémentaire au noyau fulvénique est à peu près de l'ordre de grandeur de l'augmentation prévue théoriquement du benzo au dibenzofulvène eux-mêmes. Au contraire la susceptibilité moyenne expérimentale obtenue pour le dibiphénylène éthylène [19] fournit une anisotropie égale à quatre fois celle du benzène, alors que la susceptibilité théorique, calculée dans l'hypothèse d'une conjugaison libre entre les deux moitiés de la molécule supposée plane, est bien inférieure à ce chiffre. La valeur théorique étant vraisemblablement inférieure à la contribution de deux noyaux fluorényles indépendants, cet écart peut être considéré comme indiquant une destruction partielle de la liberté de conjugaison des électrons π par défaut de planéité de la molécule réelle [20].

Les résultats obtenus pour le pentalène, l'heptalène, le fulvalène et le biphénylène sont plus surprenants, puisqu'ils indiquent une diminution de la susceptibilité diamagnétique de la molécule selon l'axe Oz par effet de la conjugaison. Les trois premiers de ces corps, qui n'ont pas encore été préparés, possèdent également d'autres particularités de structure électronique remarquables [15, 16]. Quant au biphénylène, la nature des liaisons unissant les deux noyaux benzéniques ne permet pas de considérer

la valeur théorique obtenue comme définitive : la faible valeur des indices de ces liaisons (0,263) à laquelle correspond une longueur notablement plus grande que dans le benzène (1,46 Å) [21], nécessite l'emploi d'intégrales d'échange appropriées dont l'effet, en réduisant l'interaction entre les deux noyaux benzéniques, tendrait à rapprocher la susceptibilité calculée de celle de deux noyaux indépendants.

Manuscrit reçu le 5 décembre 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] PASCAL P. — *Ann. Chim. Phys.*, 1912, **25**, 289.

[2] *a.* RAMAN C. V. et KRISHNAN K. S. — *Proc. Roy. Soc.*, 1927, A **113**, 511. — EHRENFEST P. — *Z. Physik*, 1929, **58**, 19. — UBBELOHDE A. R. — *Nature*, 1933, **132**, 1002.
b. PAULING L. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673.
c. LONSDALE K. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **159**, 149.
d. LONDON F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **205**, 28.
e. SELWOOD P. W. — Magnetochemistry, Interscience Publishers, N. Y., 1943, Chap. III.

[3] BROOKS H. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 463.

[4] WHELAND G. W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2025.

[5] PACAULT A. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 371.

[6] SHIBA H. et HAZATO G. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1949, **22**, 92.

[7] PASCAL P. et PACAULT A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, 599.

[8] LONSDALE K. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **171**, 341.

[9] PACAULT A. — *Ann Chim.*, 1946, **1**, 527.

[10] SQUIRE C. F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 665.

[11] PULLMAN A. et PULLMAN B. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 212.

[12] MC WEENY R. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1341.

[13] BERTHIER G. et PULLMAN B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 397.

[14] EVANS M. G., HEER J. DE et GERGELY J. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 505.

[15] COULSON C. A. et RUSHBROOKE G. S. — *Proc. Cambridge. Phil. Soc.*, 1940, **36**, 193. — CRAIG D. P. et MACCOLL A. — *J. Chem. Soc*, 1949, 964.

[16] *Voir* par exemple : BERTHIER G. et PULLMAN B. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 457. — PULLMAN A., BERTHIER G. et PULLMAN B. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**.

[17] MANN D. E., PLALT J. R. et KLEVENS H. B. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 481.

[18] LUMBROSO H., PACAULT A. et PULLMAN B. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 34.

[19] PACAULT A. et CHAUVELIER J. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 367.

[20] *Voir* à ce sujet : BERGMANN E. D., BERTHIER G. et PULLMAN A. et PULLMAN B. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1079.

[21] WASER J. et SCHOMAKER V. — *J. Amer. Soc.*, 1943, **65**, 307.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 12, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1951, PAGE 723.

MESURE DES PETITES AMPLITUDES DES VIBRATIONS MÉCANIQUES

Par M. HENRI DEVÈZE.
Faculté des Sciences. Toulouse.

Sommaire. — Emploi d'un palpeur, à quartz piézo-électrique, porté par un comparateur de précision. L'amplitude des oscillations d'un barreau d'invar excité par magnétostriction a pu être mesurée à moins de 1 μ près.

Principe. — Un palpeur est composé d'un cristal de quartz commandé par une tige portée par un comparateur de précision. L'extrémité libre de la tige est présentée de façon à être très légèrement percutée par le solide en vibration.

Le palpeur est tout d'abord excité par les vibrations d'amplitude à mesurer, puis par des vibrations de très faible amplitude; d'où l'amplitude des vibrations du solide par différence des lectures au tambour et au vernier du comparateur.

Description du palpeur. — Nous utilisons un comparateur de précision convenablement adapté (*fig.* 1).

La vis micrométrique est portée par la poupée P_1 solidaire d'un bâti en fonte. Le pas de la vis est

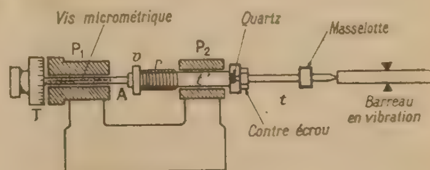


Fig. 1.

de 1 mm; le tambour T, de grand diamètre, est gradué en 1/100e de millimètre; le vernier est au 1/10e. L'intervalle de 2 mm entre deux traits

successifs des graduations garantit les lectures au 1/10e de micron.

Une tige t', guidée par la poupée P_2, s'appuie par son extrémité A sur la vis micrométrique; le contact entre tige t' et vis micrométrique est assuré par le ressort r prenant appui sur P_2 d'une part et sur une bague fixée sur t' de l'autre. La rotation de la vis micrométrique produit, ainsi, une translation de la tige t', sans que le contact entre la vis et la tige t' cesse d'être régulièrement assuré.

A l'extrémité opposé à A, sur la tige t' est soudée la chambre d'un microphone à quartz.

Le palpeur est une tige t en laiton de 25 cm environ de long, 4 mm de diamètre, fixée par un contre-écrou sur le capot avant du microphone. Cette tige appuie sur le quartz par un joint élastique; une masselotte, de position réglable, permet de faire varier la fréquence propre de cette tige.

Les déplacements du palpeur sont mesurés au 1/10e de micron; mais la précision des mesures dépend essentiellement de la définition du contact palpeur-solide en vibration.

Au microphone déjà décrit, nous associons un second microphone commandé par l'onde aérienne issue du solide en vibration. Les deux microphones commandent chacun un préamplificateur; les deux signaux obtenus sont repris par un amplificateur commun actionnant les plaques de déviations verticales d'un oscillographe cathodique.

Réglages. — Le niveau d'amplification du signal de l'onde aérienne est tel que l'inscription obtenue occupe les 2/3 du diamètre de l'écran du tube cathodique. Quant au niveau d'amplification du signal du palpeur, il doit rendre visibles les effets dus à une très légère percussion sur la tige t.

L'intervalle entre la fréquence de l'oscillateur, dont on mesure l'amplitude des vibrations, et celle de la tige t, est déterminé par la position de la masselotte.

Résultats. — Le dispositif précédent a été appliqué à la mesure des amplitudes des vibrations d'un barreau d'invar excité par magnétostriction.

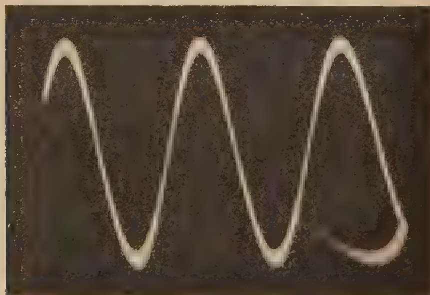


Fig. 2.

La figure 2 est l'oscillogramme de l'onde aérienne; sinusoïde pure, le palpeur n'entre pas en contact avec l'oscillateur.

Effets des percussions sur la tige du palpeur. — *a. Intervalle des fréquences très différent de l'unité.* — Les figures 3 et 4 sont relatives à l'onde

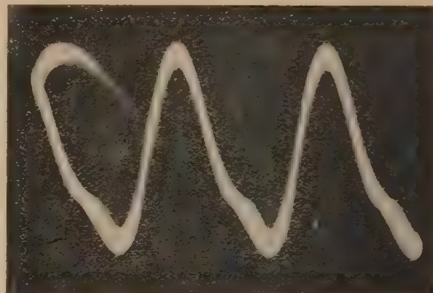


Fig. 3.

aérienne de la figure 1 sur laquelle est superposé le signal de percussion sur la tige du palpeur.

Si la percussion se produit lorsque l'élongation de l'extrémité libre du barreau d'invar est près de son maximum, on obtient l'oscillogramme de la figure 3.

Si le palpeur est trop rapproché du barreau d'invar,

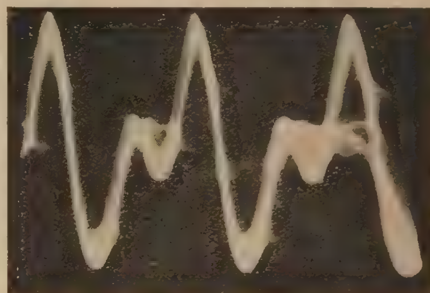


Fig. 4.

la percussion, trop forte, trouble très fortement l'onde sinusoïdale aérienne; on obtient l'oscillogramme de la figure 4.

b. Intervalle des fréquences très voisin de l'unité. — La tige du palpeur est presque en résonance avec l'oscillateur.

L'oscillateur est en contact avec le palpeur exactement au maximum d'amplitude; la figure 5 nous montre une sinusoïde épaissie. C'est évidemment le meilleur réglage.

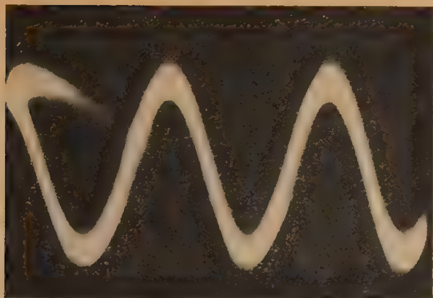


Fig. 5.

Si le palpeur est un peu trop rapproché de l'oscillateur, mais cependant beaucoup moins que dans le cas des figures 3 et 4, on obtient l'oscillogramme de la figure 6.

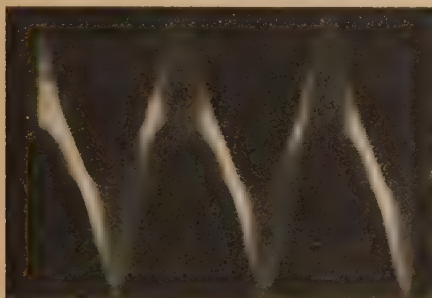


Fig. 6.

Conclusions. — Pour un bon réglage de la masselotte du palpeur (cas de la figure 5) l'épaississement de la sinusoïde aérienne se produit pour une variation de la position du palpeur inférieure à 0,5 μ.

La fidélité des mesures dépend de la rigidité des supports des appareils. Le comparateur et le bloc de fixation de la tige d'invar sont placés sur un banc de tour. Dans un montage précédent, nous utilisions une table de chêne dont le plateau avait 2,5 cm d'épaisseur; le déplacement d'une vingtaine de centimètres d'un poids de 200 g, aux environs du comparateur, provoquait ou supprimait le signal de percussion.

L'extrémité de la tige du palpeur est arrondie; le contact palpeur-oscillateur s'effectue sur une très petite surface. Enfin, l'extrémité du palpeur et la surface de contact de l'oscillateur doivent être dans un état de propreté absolue.

Avec l'appareil actuel, nous pouvons garantir une fidélité de l'ordre de 0,5 μ.

Deux lectures, l'une à amplitude normale, l'autre à amplitude très réduite de l'oscillateur, nous fournissent la grandeur de l'amplitude des vibrations avec une erreur absolue inférieure au micron.

Pouvons-nous faire mieux et utiliser toutes les possibilités du comparateur ? Nous devons tenir compte des déformations plus ou moins élastiques provenant du *réglage manuel* de la tête de vis du comparateur. A ce point de vue, une commande par axe souple s'impose.

Manuscrit reçu le 15 décembre 1950.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DE QUELQUES POINTS DE LA THÉORIE DE R. P. FEYNMAN

Par A. VISCONTI.
Institut Henri Poincaré.

Sommaire. — On généralise certains points de la théorie de R. P. Feynman par l'introduction systématique et l'étude de l'opérateur d'évolution, on interprète son équation intégrale au moyen des ondes de de Broglie et l'on conclut par des remarques sur la théorie du positon et sur la formulation par l'action.

Introduction. — Dans ses deux articles sur la théorie du positon [1] et du champ électromagnétique [2], M. Feynman définit l'état d'un système par une fonction qu'il appelle amplitude de transition et qui dépend explicitement des coordonnées spatio-temporelles passées et actuelles des corpuscules qui le constituent. Cette fonction remplace donc la fonction d'ondes et elle aurait sur cette dernière l'avantage de mettre en évidence les symétries entre présent, passé et futur, tout en jouissant de l'invariance relativiste.

Or, on peut remarquer que cette amplitude de transition représente aussi la densité spatiale de l'opérateur d'évolution classique. Cet aspect n'a pas été explicitement retenu par M. Feynman et il nous a paru intéressant de généraliser certains points de sa théorie en employant systématiquement cet opérateur d'évolution. Pour écrire l'équation fondamentale à laquelle il obéit, nous avons eu recours à l'hypothèse d'hérédité de Volterra [3] qui nous a fourni une équation intégrale et nous avons essayé de préciser les formes possibles du noyau. Une transformation de Fourier nous a fourni les relations fondamentales de la théroie des collisions. Puis, revenant à l'équation intégrale de R. P. Feynman, nous avons montré qu'on peut l'interpréter facilement en supposant que les ondes de de Broglie subissent certaines diffusions virtuelles et qu'elles obéissent à une certaine loi du type de Lenz (5, 4°). Enfin, nous avons conclu sur quelques remarques relatives à la théorie de R. P. Feynman sur le positon ainsi que sur la formulation par l'action.

Un problème que nous ne traitons pas explicitement, mais qui logiquement domine tout travail s'occupant de près ou de loin de formulation covariante, c'est celui du rôle de la variable temporelle. Son assimilation aux variables spatiales soulève les mêmes difficultés que celles jadis signalées par M. L. de Broglie [4] et l'on sait — ce qui sera vérifié à nouveau — que les probabilités de transition ne deviennent relativistement invariantes que lorsque les intervalles temporels sont infiniment grands, c'est-à-dire lorsque toute évolution temporelle a disparu : c'est là le point de vue de la matrice S de Heisenberg auquel M. Feynman rattache sa théorie.

1. Évolution d'un système libre.

— Nous définirons, comme on le fait habituellement, l'état d'un système par sa fonction d'ondes ψ et nous supposerons que sa donnée à l'instant t_0 la détermine pour tout autre instant t et que l'on a la relation : $\psi(t) = \mathcal{U}(t, t_0)\,\psi(t_0)$, $\mathcal{U}(t, t_0)$ est l'opérateur d'évolution du système. Considérons alors un système qui soit soustrait à toute influence extérieure, soient ψ_0 et $\mathcal{U}_0$ sa fonction d'ondes et son opérateur d'évolution, il est naturel d'admettre que $\mathcal{U}_0$ possède les propriétés suivantes :

a. $\mathcal{U}_0(t_0, t_0) = 1$ pour satisfaire à la condition initiale;

b. la forme de $\mathcal{U}_0(t, t_0)$ ne dépend pas des instants t et t_0 de sorte que :

$$\mathcal{U}_0(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t, t')\,\mathcal{U}_0(t', t'')\,\mathcal{U}_0(t'', t_0), \quad (1.1)$$

nous déduisons en vertu de *a.* que

$$\mathcal{U}_0^{-1}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t_0, t);$$

c. $\mathcal{U}_0(t, t_0)$ doit être unitaire pour que la norme de $\psi(t_0)$ soit conservée, c'est-à-dire

$$\mathcal{U}_0^{-1}(t, t_0) = \mathcal{U}_0^{+}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t_0, t)$$

en vertu de *b.*;

d. le caractère de régime permanent que l'on peut attacher à l'évolution d'un système libre nous amène à poser que $\mathcal{U}_0$ ne dépend que de l'intervalle $t - t_0$

$$\mathcal{U}_0(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t - t_0).$$

Cherchons dès lors à satisfaire à ces quatre conditions en représentant $\mathcal{U}_0$ au moyen d'une expression de la forme

$$\mathcal{U}_0(t - t_0) = e^{-i\mathcal{H}_0(\mathbf{x},\, t - t_0)}. \quad (1.2)$$

$\mathcal{H}_0$ étant un certain opérateur qui dépend de $\mathbf{x}$ et de $t - t_0$ pour satisfaire à *d*. En introduisant cette expression en *b*., on voit que $\mathcal{H}_0$ est linéaire en $t - t_0$

$$\mathcal{U}_0(t - t_0) = e^{-i(t-t_0)\mathcal{H}_0(\mathbf{x})} \quad (1.3)$$

et cette expression satisfait bien à *a*. Pour préciser la nature de l'opérateur $\mathcal{H}_0(\mathbf{x})$ nous chercherons à satisfaire à *c*. : le caractère unitaire de $\mathcal{U}_0$ se traduira, comme il est facile de le voir, par l'hermiticité de $\mathcal{H}_0$. Ainsi donc nous prendrons (1.3) comme opérateur d'évolution du système libre. Nous n'aurons pas, en général, à expliciter $\mathcal{H}_0$, mais en fait, nous réduirons l'arbitraire qui préside à son choix en lui imposant d'avoir comme fonctions propres des ondes planes, normalisées, l'énergie et le vecteur de propagation étant reliés par la relation relativiste connue.

2. **Évolution d'un système perturbé** [5]. — Supposons que le système subisse à l'instant $t = t_0$ une perturbation caractérisée par une certaine fonction $R(t)$, nous nous proposons de déterminer $\mathcal{U}(t, t_0)$. Nous allons baser cette détermination sur l'hypothèse d'hérédité selon Volterra : la différence $\mathcal{U}(t, t_0) - \mathcal{U}_0(t - t_0)$ dépend de l'ensemble des valeurs prises par $\mathcal{U}(\tau, t_0)$ lorsque τ parcourt l'intervalle temporel t_0, t ou plus précisément, nous envisagerons un certain opérateur F qui transformera $\mathcal{U}(t, t_0)$ en la fonctionnelle $F\mathcal{U}(t, t_0)$ de l'intervalle t_0, t. Nous écrirons donc

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t - t_0) + F\,\mathcal{U}(t, t_0) \quad (2.1)$$

L'hypothèse ainsi formulée renferme en particulier l'hypothèse de la dissipation héréditaire de Volterra qui consiste précisément à admettre que l'hérédité ne s'exerce qu'à partir d'un instant t_0 qui n'est pas indéfiniment éloigné de l'instant actuel t. La résolution de cette équation par approximations successives — en supposant que l'on ait des conditions telles que la méthode soit légitime — est immédiate :

$$\begin{aligned}\mathcal{U}(t, t_0) &= \{1 - F\}^{-1}\,\mathcal{U}_0(t - t_0) \\ &= \mathcal{U}_0(t - t_0) + \sum_{n=1} F^n\,\mathcal{U}_0(t - t_0). \quad (2.2)\end{aligned}$$

La deuxième hypothèse, commune à tous les problèmes d'hérédité, consiste à admettre que F est fonctionnelle linéaire, elle nous permet de l'expliciter au moyen d'un noyau $\mathcal{F}(t, \tau)$ d'influence héréditaire de Volterra : $F = \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau)\{\,.\,\}\,d\tau$. La suite des approximations successives écrites précédemment devient

$$\left.\begin{aligned}\mathcal{U}^{(0)}(t, t_0) &= \mathcal{U}_0(t - t_0), \\ \mathcal{U}^{(1)}(t, t_0) &= \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau_1)\,\mathcal{U}_0(\tau_1 - t_0)\,d\tau_1, \\ \mathcal{U}^{(2)}(t, t_0) &= \int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{\tau_1} \mathcal{F}(t, \tau_2)\mathcal{F}(\tau_2, \tau_1)\mathcal{U}_0(\tau_1 - t_0)\,d\tau_2\,d\tau_1,\end{aligned}\right\} \quad (2.3)$$

et d'une façon générale

$$\begin{aligned}\mathcal{U}^{(n)}(t, t_0) = \int_{t_0}^{t}\int_{t_0}^{\tau_{n-1}} \cdots \int_{t_0}^{\tau_1} &\mathcal{F}(t, \tau_n)\,\mathcal{F}(\tau_n, \tau_{n-1}) \dots \\ &\times \mathcal{F}(\tau_2, \tau_1)\,\mathcal{U}_0(\tau_1 - \tau_0)\,d\tau_{n-1} \dots d\tau_1,\end{aligned}$$

Si l'on envisage un système conservatif, donc une perturbation indépendante du temps, il lui correspond en mécanique classique un régime permanent : il est indiqué d'admettre alors que $\mathcal{F}(t, \tau)$ ne dépend que de l'intervalle $t - \tau$. Le noyau $\mathcal{F}$ appartient au cycle fermé de Volterra, l'hypothèse faite généralise l'hypothèse *d*. du paragraphe précédent.

Il faut essayer maintenant de déterminer $\mathcal{F}$, la méthode la plus immédiate consiste à imposer à $\mathcal{U}$ de satisfaire à l'équation d'ondes habituelle, car il y a certainement raccord entre la formulation donnée et la formulation classique chaque fois que cette équation est valable. Mais il semble instructif de rechercher à déterminer $\mathcal{F}$ au moyen de certaines hypothèses faites sur les probabilités de transition et c'est ce que nous ferons tout d'abord.

Il est facile de vérifier que l'amplitude de probabilité de transition $\Gamma_{n'n''} = R_{n'n''}(E_{n_0} - E_{n''})^{-1}$, $R_{n'n''}$ étant l'élément $n'\,n''$ de la matrice de perturbation, satisfait — sans être elle-même une probabilité — aux lois des probabilités totales et composées, et que de plus $\Gamma_{n_0n_1}$ et $\Gamma_{n_1n_0}$ diffèrent entre eux simplement par un facteur de module égal à 1, c'est-à-dire que les probabilités de passage $n_0 \to n_1$ ou $n_1 \to n_0$ sont les mêmes par transition directe et qu'il n'existe pas de flèche dans l'ensemble de ces transitions. Ces remarques très simples peuvent nous permettre de prévoir $\mathcal{F}(t, \tau)$. Évaluons dans la formulation employée $\Gamma_{n_0n_1}$; nous avons

$$\begin{aligned}\psi^{(1)}(t) = \mathcal{U}^{(1)}(t, t_0)\,\psi(t_0) &= \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau)\,\mathcal{U}_0(\tau - t_0)\,\psi_{n_0}(t_0)\,d\tau, \\ &= \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau)\,\psi_{n_0}(\tau)\,d\tau,\end{aligned}$$

de sorte que

$$\begin{aligned}\Gamma_{n_0n_1} = \left(\psi^{(1)}(t), \psi_{n_1}(t)\right) &= \left(\int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau)\,\psi_{n_0}(\tau)\,d\tau,\ \psi_{n_1}(t)\right) \\ &= \int_{t_0}^{t} d\tau\left(\mathcal{F}(t, \tau)\,\psi_{n_0}(\tau),\ \psi_{n_1}(t)\right)\end{aligned}$$

l'échange des indices n_0 et n_1 dans le produit hermitien doit au plus introduire un facteur de module égal à 1. Or les fonctions de perturbation obéissant à un principe de superposition à l'approximation envisagée, on doit avoir : $\mathcal{F}(t, \tau) = \mathcal{F}_0(t - \tau)R(\tau)$, où $\mathcal{F}_0$ dépend uniquement des données du système non perturbé. Le produit hermitien peut donc s'écrire

$$\left(\mathcal{F}_0(t - \tau)\,R(\tau)\,\psi_{n_0}(\tau),\ \mathcal{U}_0(t - \tau)\,\psi_{n_1}(\tau)\right)$$

et pour une perturbation particulière $= 0$ si $t < t_0$ et constante si $t > t_0$, ce produit s'écrit

$$\text{const.} \times \left(\mathcal{F}_0(t - \tau)\,\psi_{n_0}(\tau),\ \mathcal{U}_0(t - \tau)\,\psi_{n_1}(\tau)\right).$$

La covariance par rapport aux indices n_0, n_1 sera respectée si l'on prend $\mathcal{F}_0(t-\tau) = \mathcal{U}_0(t-\tau)$ à un facteur de module égal à 1 près sans importance d'ailleurs pour le calcul des approximations successives. Ce facteur sera déterminé, si l'on emploie la condition de raccord dont nous avons précédemment parlé; en effet, l'opérateur $\mathcal{U}(t, t_0)$ satisfait à l'équation

$$(\mathcal{H}_0 + R)\mathcal{U} = i\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial t}, \qquad (2.4)$$

où $\mathcal{U}_0$ et R sont respectivement l'hamiltonien et le terme perturbateur dans les deux cas relativiste ou non. En posant : $\mathcal{U} = \Sigma\mathcal{U}^{(n)}$, on peut résoudre cette équation par approximations successives

$$\left\{\mathcal{H}_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right\}\mathcal{U}^{(0)} = 0,$$

$$\left\{\mathcal{H}_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right\}\mathcal{U}^{(1)} = -R(t)\,\mathcal{U}_0(t-t_0),$$

et écrire que les divers termes de la série $\mathcal{U}$ sont identiques à ceux obtenus par les formules (2.3) résolvant de la même façon l'équation (2.1). Le terme $\mathcal{U}_0 = e^{-i(t-t_0)\mathcal{H}_0}$ satisfait à l'approximation d'ordre 0, pour que le terme

$$\mathcal{U}^{(1)}(t, t_0) = \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau)\,\mathcal{U}_0(\tau - t_0)\,\mathrm{d}\tau$$

satisfasse à l'approximation première il faut que

$$\int_{t_0}^{t}\left\{\mathcal{H}_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right\}\mathcal{F}(t,\tau)\,\mathcal{U}_0(\tau-t_0)\,\mathrm{d}\tau - i\,\mathcal{F}(t,t)\,\mathcal{U}_0(t-t_0)$$
$$= -R(t)\,\mathcal{U}_0(t-t_0);$$

on satisfait à cette relation en prenant

$$\mathcal{F}(t,\tau)\begin{cases}\text{Solution de }\left\{\mathcal{H}_0 - i\dfrac{\partial}{\partial t}\right\}\mathcal{F} = 0 & \text{si}\quad \tau \neq t,\\ -i\,R(t). & \text{si}\quad \tau = t.\end{cases} \qquad (2.5)$$

D'un point de vue purement mathématique, la première condition peut être remplie presque partout, mais il est certainement plus physique d'envisager ces conditions comme déterminant une solution de $\left\{\mathcal{H}_0 - i\dfrac{\partial}{\partial t}\right\}\mathcal{F}(t, \tau) = 0$ qui pour $t = \tau$ se réduise à $-i\,R(t)$; sous cette formule la réponse est immédiate

$$\mathcal{F}(t, \tau) = -i\,\mathcal{U}_0(t-\tau)\,R(\tau). \qquad (2.6)$$

L'équation intégrale d'évolution s'écrit donc

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t-t_0) - i\int_{t_0}^{t}\mathcal{U}_0(t-\tau)\,R(\tau)\,\mathcal{U}(\tau, t_0)\,\mathrm{d}\tau \qquad (2.7)$$

il lui correspond celle relative à la fonction d'ondes

$$\psi(t) = \psi_{n_0}(t) - i\int_{t_0}^{t}\mathcal{U}_0(t-\tau)\,R(\tau)\,\psi(\tau)\,\mathrm{d}\tau, \qquad (2.8)$$

les approximations successives s'obtenant suivant les formules (2.3) [6].

3. **Quelques formes de l'opérateur $\mathcal{U}_0$.** — Nous avons donc déterminé une première forme de $\mathcal{U}_0 : \mathcal{U}_0 = e^{-i(t-t_0)\mathcal{H}_0(\mathbf{x})}$. Cette première expression dissimule la variance relativiste de $\mathcal{U}_0$: elle introduit en effet une dissymétrie entre les variables spatiales et temporelles, puisqu'elle transforme une fonction donnée à l'instant τ et dans tout l'espace en une fonction donnée en t. Il est intéressant d'associer à τ des variables d'espace distinctes de $\mathbf{x}$ de sorte que la fonction du point spatio-temporel ξ, τ soit transformée en fonction du point $\mathbf{x}$, t. Pour cela, il nous suffit d'introduire une fonction δ et d'écrire

$$\left.\begin{aligned}\mathcal{U}_0(t-\tau) &= \int e^{-i(t-\tau)\mathcal{H}_0(\boldsymbol{\xi})}\,\delta(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{\xi}\\ &= \int e^{-i(t-\tau)\mathcal{H}_0(\boldsymbol{\xi})}\sum\Phi_n(\boldsymbol{\xi})\,\tilde{\Phi}_n(\mathbf{x})\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{\xi}\\ &= \int\sum\Phi_n(\boldsymbol{\xi})\,\tilde{\Phi}_n(\mathbf{x})\,e^{-iE_n(t-\tau)}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{\xi}\end{aligned}\right\} \qquad (3.1)$$

où $\Phi_n(\mathbf{x})$ est le système orthonormal complet de l'opérateur hermitien $\mathcal{H}_0(\mathbf{x})$. Nous retrouvons de cette façon le noyau $K_0(\mathbf{x}-\xi, t-t_0)$ de R. P. Feynman

$$K_0(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, t-\tau) = \sum\Phi_n(\boldsymbol{\xi})\,\tilde{\Phi}_n(\mathbf{x})\,e^{-iE_n(t-\tau)}. \qquad (3.2)$$

Pour M. Feynman, K_0 est l'amplitude totale attachée à une particule partie du point ξ, τ pour arriver au point $\mathbf{x}$, t; dans le cadre des hypothèses choisies, K_0 est simplement la densité spatiale de l'opérateur d'évolution.

On peut donner une troisième forme [7] de $\mathcal{U}_0(t-\tau)$ en se plaçant dans le cas où $\mathcal{H}_0$ est l'hamiltonien relativiste de Dirac. En décomposant $e^{it\mathcal{H}_0(\mathbf{x})}$ en parties réelle et complexe, on peut écrire

$$e^{it\mathcal{H}_0(\mathbf{x})}\,\delta(\mathbf{x}) = \{\cos t\mathcal{H}_0(\mathbf{x}) + i\sin t\mathcal{H}_0(\mathbf{x})\}\,\delta(\mathbf{x}).$$

Or, comme il est connu $\mathcal{H}_0^2 = m^2 - \nabla^2$, de sorte que

$$\cos t\mathcal{H}_0(\mathbf{x}) = \cos\{t\sqrt{m^2-\nabla^2}\},$$

$$\sin t\mathcal{H}_0(\mathbf{x}) = \mathcal{H}_0\frac{\sin\{t\sqrt{m^2-\nabla^2}\}}{\sqrt{m^2-\nabla^2}};$$

les développements de ces deux fonctions ne renfermant que des puissances paires, il s'ensuit qu'elles ont un sens opératoriel bien défini. On peut donc finalement écrire

$$e^{it\mathcal{H}_0(\mathbf{x})} = \left\{\cos\{t\sqrt{m^2-\nabla^2}\} + i\mathcal{H}_0\frac{\sin\{t\sqrt{m^2-\nabla^2}\}}{\sqrt{m^2-\nabla^2}}\right\}\delta(x).$$

Et un développement en série de Fourier montre que

$$\frac{\sin\{t\sqrt{m^2-\nabla^2}\}}{\sqrt{m^2-\nabla^2}}\delta(\mathbf{x})$$
$$= D(\mathbf{x}, t) \equiv (2\pi)^{-3}\int e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}}\frac{\sin(t\sqrt{m^2-\mathbf{k}^2})}{\sqrt{m^2-\mathbf{k}^2}}\,d^3\mathbf{k},$$

par suite

$$\mathcal{U}_0(t-\tau) = \int e^{-i(t-\tau)\mathcal{H}_0(\xi)}\,\delta(x-\xi)\,d^3(\xi)$$
$$= i\int\left\{\mathcal{H}_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right\}D(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, \tau-t)\{\quad\}\,d^3\boldsymbol{\xi}, \quad (3.3)$$

d'où une nouvelle expression de K_0

$$i\left\{\mathcal{H}_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right\}D(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, \tau-t).$$

Ces mêmes résultats se retrouvent de façon plus élémentaire en remarquant que le problème (2.5) pour déterminer $\mathcal{F}$ peut se résoudre de deux manières : soit par un développement en série de Taylor autour du point τ_0 qui donne la première expression de $\mathcal{U}_0(t-\tau)$: $e^{-i(t-\tau)\mathcal{H}_0}$, soit par un développement en série de Fourier qui donne la deuxième expression $\int K_0(\mathbf{x}-\xi,\ t-\tau)\ \{\,.\,\}\,d^3\boldsymbol{\xi}$.

Sans entrer dans le détail des calculs, montrons en quelques mots comment on peut rattacher la dernière expression de $\mathcal{U}_0$ à la solution donnée par H. Poincaré de l'équation des ondes amorties [8]. La méthode utilise les développements en intégrale de Fourier et donne

$$u(x, y, z, t)$$
$$= \int\left\{D(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, t)\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial D(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, t)}{\partial t}\right\}u(\boldsymbol{\xi}, 0)\,d^3\xi,$$

où $\frac{\partial}{\partial t}u(\boldsymbol{\xi}, 0)$ est la valeur de la dérivée temporelle au temps $t = 0$. Il est dès lors facile de former à partir de l'espression précédente la solution de (2.5) et l'on retrouve après quelques calculs simples le résultat précédemment donné.

Une autre généralisation de l'opérateur $\mathcal{U}_0(t, t_0)$ va nous permettre de rejoindre quelques résultats de J. Schwinger. Nous avons admis jusqu'ici que les données initiales étaient portées par l'hyperplan $t = t_0$ (qui n'est pas comme on le sait une surface covariante) nous allons supposer maintenant que ces données sont portées par une surface σ_0 du genre espace qui est bien covariante. Nous aurons alors un opérateur de la forme $\mathcal{U}_0(\mathbf{x}, t; \sigma_0)$ qui permet — pour employer le langage classique — de résoudre le problème de Cauchy pour l'équation d'ondes, la surface porteuse des données initiales étant σ_0; la forme habituelle des solutions de ce problème nous suggère de poser

$$\mathcal{U}_0(\mathbf{x}, t; \sigma_0) = \int_{\sigma_0} S(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, t-\tau)\,N(\boldsymbol{\xi}, \tau)\{\quad\}\,d\sigma, \quad (3.4)$$

où N est un quadrivecteur qui s'écrit

$$\gamma_4 N_4 - \boldsymbol{\gamma}\mathbf{N}\,(\gamma_4 = \beta, \boldsymbol{\gamma} = \beta\boldsymbol{\alpha})$$

$\mathbf{N}$, N_4 normale à σ_0 et S une fonction à déterminer En posant $N_\mu\,d\sigma = d\sigma_\mu$, la formule précédente s'écrit

$$\mathcal{U}_0(\mathbf{x}, t; \sigma_0) = \int_{\sigma_0} S(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, t-\tau)\,\gamma_\mu\{\quad\}\,d\sigma_\mu.$$

Or, on connaît l'expression (3.2) de $\mathcal{U}_0(x, t; \sigma_0)$. lorsque σ_0 devient l'hyperplan $\boldsymbol{\Sigma} : t = t_0$ et comme

$$\gamma_\mu\,d\Sigma_\mu = \beta\,d\Sigma_4 = \beta\,d^3\boldsymbol{\xi},$$

on en tire

$$S \equiv K_0(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, t-\tau)\beta,$$

c'est là une expression déjà obtenue par R. P. Feynman [9] et qui est à rapprocher des formules (2.23) (2.24) de J. Schwinger [10].

4. Étude des collisions [11]. — Considérons un système conservatif, une partie des états de ce système caractérisés par les valeurs de l'énergie E forment un spectre continu et correspondent au cas des collisions. La fonction d'ondes $\psi(\mathbf{x}, t)$ peut s'écrire

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2\pi}\int \Phi(\mathbf{x}, E)\,e^{-iEt}\,dE. \quad (4.1)$$

Cette relation s'inverse par la transformation de Fourier et fournit l'amplitude $\Phi(\mathbf{x}, E)$ de la fonction d'ondes pour les valeurs de l'énergie voisines de E à dE près

$$\Phi(\mathbf{x}, E) = \int \psi(\mathbf{x}, t)\,e^{iEt}\,dt. \quad (4.2)$$

Ces mêmes considérations s'appliquent à l'opérateur d'évolution, en appliquant la transformation de Fourier $\left(\mathcal{L} = \int e^{iEt}\{\quad\}\,dt\right)$ à l'équation fondamentale et en remarquant que son noyau est de la forme $\mathcal{F}(t-\tau)$ — perturbation indépendante de t — on peut écrire à l'aide de la règle du produit de composition l'équation suivante :

$$\mathcal{L}\,\mathcal{U}(t) = \mathcal{L}\,\mathcal{U}_0(t) + \mathcal{L}\,\mathcal{F}(t)\,\mathcal{L}\,\mathcal{U}(t);$$

cette équation n'est pas algébrique, mais intégrale à cause du caractère opératoriel des grandeurs qui y figurent. En désignant par des lettres majuscules les transformées de Fourier des opérateurs, il vient

$$U(M, M_0) = U_0(M, M_0) + F_{0,1}(M, P)\,U(P, M_0),$$

où M_0 représente le point courant de la variété spatiale portant les conditions aux limites propres à déterminer U dans tout l'espace. Pour déterminer F_0, on peut écrire que U satisfait à l'équation de Schrödinger toutes les fois où elle est valable

$$\{\mathcal{H}_0(M) + R(M) - E\}\,U = 0.$$

elle s'écrit en remarquant que E appartient à un spectre continu

$$\{\mathcal{H}_0(M) - E\} F_{\text{col}}(M, P)\, U(P, M_0) + R(M)\, U(M, M_0) = 0.$$

On va donc avoir pour F une solution de

$$\{\mathcal{H}_0(M) - E\} F_{\text{col}}(M, P) = -\delta(M, P) R(P), \quad (4.4)$$

F_{col} est la fonction de Green du problème. En appliquant, par exemple, la transformation de Fourier à l'équation intégrale de la fonction d'ondes avec le noyau

$$K_0 = \sum \tilde{\Phi}_n(\boldsymbol{\xi})\, \Phi_n(\mathbf{x})\, e^{-iE_n(t-\tau)},$$

on obtient l'équation connue

$$\Phi(\mathbf{x}, E) = \Phi_{n_0}(\mathbf{x}, E) + \int \sum \frac{\tilde{\Phi}_n(\boldsymbol{\xi})\, \Phi_n(\mathbf{x})}{E - E_n} R(\boldsymbol{\xi})\, \Phi(\boldsymbol{\xi}, E)\, d^3\boldsymbol{\xi}. \quad (4.5)$$

Disons enfin quelques mots sur la méthodologie du procédé habituel de coupure des énergies hautes. La présentation de ce procédé semble délicate lorsqu'on considère l'équation d'ondes : en effet, on peut dans ce cas parler difficilement de solution, puisque limiter le spectre des énergies, c'est transformer l'ensemble complet des fonctions d'ondes non perturbées en ensemble incomplet. Ces difficultés disparaissent si l'on envisage l'équation intégrale de ψ, car couper les énergies hautes revient à choisir le noyau K_0 comme somme finie d'expressions $\tilde{\Phi}_n(\boldsymbol{\xi})\, \Phi_n(\mathbf{x})\, e^{-iE_n(t-\tau)}$, donc écrire une équation intégrale à noyau dégénéré : on sait la résoudre et la ramener à un système d'équations linéaires.

5. **Interprétation ondulatoire de l'équation fondamentale** [12]. — Reprenons l'équation intégrale de la fonction d'ondes en utilisant le noyau K_0 de R. P. Feynman, elle s'écrit

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_{n_0}(\mathbf{x}, t) - i \int_{t_0}^{t} \int K_0(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}, t - \tau)\, R(\boldsymbol{\xi}, \tau)\, \psi(\boldsymbol{\xi}, \tau)\, d^3\boldsymbol{\xi}\, d\tau,$$

ou encore

$$\psi(\mathbf{x}, t) + \sum \int_{t_0}^{t} \int \chi_n(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}, \tau)\, \psi(\boldsymbol{\xi}, \tau)\, d^3\boldsymbol{\xi}\, d\tau . e^{-iE_n t} = \psi_{n_0}(\mathbf{x}, t). \quad (5.1)$$

avec

$$\chi_n(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}, \tau) = i \Phi_n(\boldsymbol{\xi})\, \tilde{\Phi}_n(\mathbf{x})\, e^{iE_n\tau} R(\boldsymbol{\xi}, \tau).$$

On interprète habituellement les approximations successives de la fonction d'ondes en faisant intervenir des transitions aboutissant ou partant d'états virtuels. M. Feynman y a substitué des « scattering » virtuels sacrifiant ainsi — sans le méconnaître d'ailleurs — l'aspect ondulatoire du phénomène. Nous nous proposons d'appuyer sur cet aspect ondulatoire en remplaçant ces scattering par des diffusions d'ondes et de porter, en outre, cette interprétation dans l'équation intégrale elle-même, au lieu d'interpréter uniquement les approximations successives de la solution, selon la méthode habituelle. Supposons donc que l'espace $\mathbf{x}$, t soit diffusant pour les ondes de de Broglie, le coefficient de diffusion étant $\chi_n(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}, \tau)$ par unité de volume spatio-temporel entourant le point $\boldsymbol{\xi}$, τ, le deuxième terme du premier membre de (5.1) pourra alors être considéré comme représentant une superposition d'ondes diffusées de pulsations E_n. Ainsi donc, le problème de la détermination de l'onde $\psi(\mathbf{x}, t)$ pourrait se poser comme suit :

1° Antérieurement à toute perturbation, le système est dans un état stable caractérisé par un des systèmes d'ondes stationnaires : $\boldsymbol{\Phi}_n\, e^{-iE_n t}$. Soit $\psi_{n_0} = \boldsymbol{\Phi}_{n_0}(\mathbf{x})\, e^{iE_{n_0} t}$ la fonction d'ondes existant à l'instant initial $t = t_0$.

2° La perturbation $R(\mathbf{x}, t)$ débutant à l'instant initial $t = t_0$ possède les deux propriétés suivantes : *a.* il lui correspond une onde effective $\psi(\mathbf{x}, t)$ se propageant (alors que celles du système perturbé sont stationnaires); *b.* elle modifie les propriétés du domaine spatio-temporel où elle règne en le rendant diffusant.

3° La diffusion virtuelle de l'onde $\psi(\mathbf{x}, t)$ a lieu suivant des ondes de pulsations E_n : E_n étant le $n^{\text{ième}}$ niveau énergétique du système non perturbé. La contribution de l'unité de volume spatio-temporel entourant le point $\boldsymbol{\xi}$, τ à l'amplitude de l'onde diffusée E_n est proportionnelle à l'onde incidente $\psi(\mathbf{x}, t)$ le coefficient de proportionalité ou de diffusion étant $i\boldsymbol{\Phi}_n(\boldsymbol{\xi})\, \tilde{\boldsymbol{\Phi}}_n(\mathbf{x})\, e^{iE_n\tau} R(\boldsymbol{\xi}, \tau)$.

4° Seule peut s'établir une onde effective $\psi(\mathbf{x}, t)$ telle que par interférences avec le train d'ondes diffusées virtuelles elle donne — virtuellement — un état stable $\psi_{n_0}(\mathbf{x}, t)$.

Les dénominations « effective » et « virtuelle » opposent l'onde qui seule intervient dans les résultats définitifs aux ondes diffusées qui sont virtuelles parce que simple instrument de calcul. On voit, par exemple, que onde effective avant $t = t_0$, l'onde ψ_{n_0} devient virtuelle après l'établissement de la perturbation (1).

Nous aurons une écriture plus simple pour le coefficient de diffusion en explicitant nos fonctions d'ondes et en employant la notation quadridimen-

(1) On peut penser généraliser l'équation (5.1) en l'écrivant pour plusieurs diffusions : il est facile de voir que si l'on envisage une simple et une double diffusion, par exemple, les résultats ne diffèrent pas essentiellement de ceux donnés ci-dessus : l'approximation du premier ordre dans ce cas correspond à l'approximation du 2e ordre habituelle. Il n'en va pas de même si l'on considère uniquement la double diffusion, par exemple : ce cas est à étudier.

sionnelle $x = (\mathbf{x}, t)$, $k = (\mathbf{k}, E)$, $ab = a_4 b_4 - \mathbf{ab}$, la fonction $\Phi(\mathbf{x})\, e^{-iE_n t}$ s'écrit

$$u_n\, e^{-i(E_n t - \mathbf{k}_n \mathbf{x})} = u_n\, e^{-ik_n x}$$

avec $E^2 = m^2 + \mathbf{k}^2$. Avec ces notations (5.1) s'écrit

$$\psi(\mathbf{x}, t) + \sum u_n \tilde{u}_n \int_{t_0}^{t} \int i\, e^{ik_n \xi} R(\xi)\, \psi(\xi)\, d^4\xi . e^{-i(E_n t - \mathbf{k}_n \mathbf{x})} = \psi_{n_0}(\mathbf{x}, t). \qquad (5.3)$$

On peut expliciter les diverses composantes de la fonction d'ondes par un développement en intégrale de Fourier

$$\psi(\xi) = (2\pi)^{-4} \int e^{-ip\xi}\, \Psi(p)\, d^4 p, \qquad (5.4)$$

et $\Psi(p)$ est l'amplitude de la $p^{\text{ième}}$ composante de $\psi(\xi)$. Le deuxième terme de (5.3) prend la forme

$$(2\pi)^{-4} \sum u_n \tilde{u}_n \int_{t_0}^{t} \int i\, e^{i(k_n - p)\xi} R(\xi) \times \Psi(p)\, d^4\xi\, d^4 p . e^{-i(E_n t - \mathbf{k}_n x)}.$$

Or $R(x)$ est identiquement nulle en dehors de l'intervalle temporel t_0, t; on peut donc étendre l'intégrale temporelle de $-\infty$ à $+\infty$ et écrire l'expression précédente

$$(2\pi)^{-4} \int i\, r(k_n - p;\, t_0,\, t)\, \Psi(p)\, d^4 p . e^{-i(E_n t - \mathbf{k}_n \mathbf{x})},$$

et $r(q)$ est la transformée de Fourier de $R(x, t)$. (5.3) va donc pouvoir s'écrire

$$\psi(\mathbf{x}, t) + i(2\pi)^{-4} \sum u_n \tilde{u}_n r(k_n - p;\, t_0,\, t) \times \Psi(p)\, d^4 p\, e^{-i(E_n t - \mathbf{k}_n \mathbf{x})} = \psi_{n_0}(\mathbf{x}, t). \qquad (5.5)$$

L'interprétation précédemment donnée subsiste, on peut, en effet, ou bien raisonner dans l'espace des phases, ou bien introduire un léger changement en 3° remplacé par :

La diffusion virtuelle a lieu suivant les ondes planes du système non perturbé de pulsations E_n, de vecteur de propagation $\mathbf{k}_n$. La contribution la $p^{\text{ième}}$ composante (de vecteur d'impulsion d'univers p) de l'onde effective $\psi(\mathbf{x}, t)$ à l'amplitude de l'onde diffusée E_n, $\mathbf{k}_n$ est proportionnelle à l'amplitude $\Psi(p)\, d^4 p$ de cette composante, le coefficient de diffusion étant

$$i(2\pi)^{-4} u_n u_n r(k_n - p;\, t_0,\, t).$$

Cherchons l'amplitude de probabilité de transition exacte $n_0 \to n_1$

$$c_{n_0 n_1} = (\psi(\mathbf{x}, t),\, \Phi_{n_1}(\mathbf{x})) \qquad (5.6)$$

cette expression ne donne évidemment pas une valeur effectivement calculable de $c_{n_0 n_1}$, à cause de l'inconnue $\Psi(p)$, mais elle peut permettre une discussion des résultats en vue. Les calculs effectifs s'obtiennent en employant les approximations successives de $\Psi(p)$. L'approximation du premier ordre dans le cas non relativiste par exemple, correspond au remplacement de $\Psi(p)$ par $\Psi_{n_0}(p)$ transformée de Fourier de $\psi_{n_0}(\mathbf{x}, t)$

$$\Psi_{n_0}(p) = \int e^{ip\xi} u_{n_0}\, e^{-ik_{n_0}\xi}\, d^4\xi = (2\pi)^4 u_{n_0}\, \delta(p - k_{n_0}),$$

de sorte que

$$c^{(1)}_{n_0 n_1} = -i\tilde{u}_{n_1} \int r(k_{n_1} - p;\, t_0,\, t)\, u_{n_0}\, \delta(p - k_{n_0})\, d^4 p = -i\tilde{u}_{n_1} r(k_{n_1} - k_{n_0};\, t_0,\, t)\, u_{n_0}, \qquad (5.7)$$

Pour calculer $c^{(2)}_{n_0 n_1}$, nous avons à calculer successivement $\psi^{(1)}(\mathbf{x}, t)$ et $\Psi^{(1)}(p)$

$$\Psi^{(1)}(\mathbf{x}, t) = -i(2\pi)^{-4} \sum \int r(k_n - p;\, t_0,\, t) \times \Psi_{n_0}(p)\, d^4 p\, e^{-ik_n x} = -i \sum r(k_n - k_{n_0};\, t_0,\, t)\, u_{n_0}\, e^{-ik_n x}$$

et

$$\Psi^{(1)}(p) = \int d^4\xi\, e^{ip\xi}(-i) \sum r(k_n - k_{n_0};\, t_0,\, t)\, u_{n_0}\, e^{-ik_n \xi} = -i(2\pi)^4 \sum r(k_n - k_{n_0};\, t_0,\, t)\, \delta(p - k_n)\, u_{n_0},$$

d'où

$$c^{(2)}_{n_0 n_1} = (-i)^2 \tilde{u}_{n_1} \sum r(k_{n_1} - k_n;\, t_0,\, t) \times r(k_n - k_{n_0};\, t_0,\, t)\, u_{n_0}, \qquad (5.8)$$

et ainsi de suite pour les approximations d'ordre supérieur. L'hypothèse d'un intervalle t_0, t infiniment grand assure la covariance de $r(k_n - p, \infty)$ et, par suite, l'invariance relativiste des amplitudes de probabilités de transition.

6. **Problèmes de deux particules.** — On peut admettre que la même équation intégrale régit les problèmes de deux particules, sans considération de statistiques. Le système orthonormal de fonctions propres est alors $\Phi_n(x^a)\, \Phi_m(x^b)$, a et b représentent les particules, tout le formalisme se transpose sans difficultés. On est amené à distinguer quatre termes dans l'expression de la fonction d'ondes : le premier donne la fonction d'ondes de l'ensemble des deux particules supposées libres, les deuxième et troisième représentent l'action d'une des particules supposée libre, gardant toujours le même état initial et agissant sur la deuxième, tout en excluant la réaction de celle-ci. Enfin le quatrième terme est analogue à celui donné par R. P. Feynman [13]; ce terme est multitemporel. Nous ne reproduisons pas le détail des calculs et des interprétations qui sont simples, sans difficultés spéciales.

7. **Application à la théorie de R. P. Feynman du positon.** — Si l'on représente l'opérateur $\mathfrak{U}(t, \tau)$

à l'aide d'une densité spatiale $K(\mathbf{x}, t; \boldsymbol{\xi}, \tau)$, de même qu'on a représenté l'opérateur $\mathfrak{U}_0(t-\tau)$ par K_0, on vérifie facilement que l'équation de $\mathfrak{U}$ devient une équation intégrale habituelle en K. En employant les notations de Kneser : 1 pour les variables τ, $\boldsymbol{\xi}$; 2 pour les variables $\mathbf{x}$, t, ..., on obtient la forme de R. P. Feynman [2]

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) - i \int K_0(2, 3)\, R(3)\, K(3, 1)\, dv_3,$$

dv_3 étant le volume quadridimensionnel formé à l'aide des variables 3. $K_0(2, 1)$ est, selon M. Feynman, l'amplitude totale attachée à une particule libre partie du point 1 pour aller en 2. (Les probabilités de transition s'écrivent évidemment uniquement en fonction de K_0 et des fonctions d'ondes initiale et finale). Il se propose, en outre, de représenter à l'aide de K_0, l'électron ainsi que le positon, envisagé à la suite de E. C. G. Stuckelberg, comme un électron remontant le cours du temps. Il montre que le noyau $K_+(2, 1)$ adapté à cette description s'obtient en retranchant du noyau K_0 (supposé nul si $t < \tau$) l'ensemble des termes à énergie négative

$$K_+(2, 1) \begin{cases} \displaystyle\sum_{E_n > 0} \Phi_n(\mathbf{x})\, \bar{\Phi}_n(\boldsymbol{\xi})\, e^{-iE_n(t-\tau)} & \text{si} \quad t > \tau, \\ \displaystyle -\sum_{E_n < 0} \Phi_n(\mathbf{x})\, \bar{\Phi}_n(\boldsymbol{\xi})\, e^{-iE_n(t-\tau)} & \text{si} \quad t < r; \end{cases}$$

le nouveau noyau correspondant à K est désigné par $K_A(2, 1)$, enfin l'étude de K montre qu'il permet de faire correspondre à chaque scattering un schéma approprié.

La fonction d'ondes se déduit de K_A par une intégrale portant sur le volume fondamental, mais cette expression ne met pas en évidence la symétrie entre passé et futur. M. Feynman transforme donc cette intégrale de volume spatiale en une intégrale de surface spatiotemporelle identique à (3.4), mais avec σ_0 représentant une surface fermée. Si donc on prend pour σ_0 un hypercylindre d'axe parallèle à l'axe des t, dont les bases seraient les hyperplans $t =$ const. et qu'on envoie sa surface latérale à l'infini, $\psi(\mathbf{x}, t)$ ne serait déterminée qu'à la condition de connaître à la fois son passé et son futur. Exprimée sous cette forme, l'affirmation semble un peu forcée, car la donnée de ψ sur une hypersurface du genre espace, la détermine dans tout son domaine d'existence : on aurait donc un problème mal posé selon la terminologie classique [14]. En fait, M. Feynman vise les probabilités de transition entre deux états stables : il est, en effet, évident que la probabilité de transition ou son amplitude n'est connue que si les fonctions d'ondes initiale (passé) et celle finale (futur) sont spécifiées, mais l'énoncé du problème aux limites correspondant ne paraît pas exempt de difficultés [15].

(2) Il convient néanmoins de noter que si la solution proposée satisfait à un problème de valeurs initiales, celle de R. P. Feynman satisfait à un problème de comportement asymptotique (d'où les limites d'intégration temporelle infinies).

8. **La formulation par l'action** (3). — M. Feynman [16] a proposé pour le calcul de l'amplitude de transition K une autre méthode d'après laquelle cette fonction est donnée par l'ensemble des contributions de

$$e^{\frac{i}{\hbar} S[x(t), \dot{x}(t)]}$$

(où S est l'action de système) pour tous les chemins joignant le point spatio-temporel $\boldsymbol{\xi}$, t_0 au point $\mathbf{x}$, t. Analytiquement, cette règle se traduit par une limite d'intégrales multiples lorsque le nombre de ces intégrales tend vers l'infini. Il est aisé de montrer comment cette formulation se rattache à celle donnée ici, mais il semble utile de montrer auparavant que, même pour le formalisme proposé qui met l'accent sur le caractère linéaire des solutions, l'introduction de ces limites de produits d'intégrales est naturelle.

Il suffit, en effet, de remarquer que l'égalité

$$(1 - x)^{-1} = \prod_0^\infty e^{\frac{x^{n+1}}{n+1}}$$

garde un sens lorsque x est remplacé par l'opérateur F défini par (2, 1) et qu'on peut écrire

$$\begin{aligned} \mathfrak{U}(t, t_0) &= \{1 - F\}^{-1}\, \mathfrak{U}_0(t - t_0) = \prod_0^\infty e^{\frac{F^{n+1}}{n+1}}\, \mathfrak{U}_0(t - t_0) \\ &= \Big\{ \prod_0^\infty e^{\frac{1}{n+1} \int_{t_0}^{t} \int_{t_0}^{\tau_n} \cdots \int_{t_0}^{t}} \\ &\quad \times \mathcal{F}(t, \tau_{n+1})\, \mathcal{F}(\tau_{n+1}, \tau_n) \ldots \\ &\quad \times \mathcal{F}(\tau_2, \tau_1)\, d\tau_{n+1} \ldots d\tau_1 \Big\}\, \mathfrak{U}_0(t - t_0) \qquad (8.1) \end{aligned}$$

En introduisant la fonction d'ondes $\psi(t_0)$, l'interprétation par diffusion est évidente : l'introduction de chaque nouveau facteur dans le produit infini exprimant précisément l'intervention d'une nouvelle diffusion. On voit, en écrivant les deux premières approximations, par exemple

$$\begin{aligned} \mathfrak{U}_1(t, t_0) &= \mathfrak{U}_0(t - t_0) + \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau_1)\, \mathfrak{U}_0(\tau_1 - t_0) \\ &\quad \times d\tau_1 + \frac{1}{2!} \ldots + \ldots, \\ \mathfrak{U}_2(t, t_0) &= \mathfrak{U}_0(t - t_0) + \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau_1)\, \mathfrak{U}_0(\tau_1 - t_0)\, d\tau_1 \\ &\quad + \int_{t_0}^{t} \int_{t^0}^{\tau_1} \mathcal{F}(t, \tau_2)\, \mathcal{F}(\tau_2, \tau_1)\, \mathfrak{U}_0(\tau_1 - \tau_0) \\ &\quad \times d\tau_2\, d\tau_1 + \frac{1}{3!} \ldots + \ldots, \end{aligned}$$

(3) Paragraphe ajouté le 16 avril 1951.

qu'on obtient les approximations (2, 3) en ne gardant dans U_n que des intégrales au plus n-uples.

Cette remarque faite, nous pouvons passer à la formulation au moyen de l'action, il est facile de vérifier, en effectuant les intégrations indiquées, compte tenu des propriétés de la fonction δ que $U_0(t-t_0)$ peut s'écrire

$$U_0(t-t_0)=\int\cdots\int\prod_0^{N-1} e^{-\frac{i}{h}(\tau_{j+1}-\tau_j)\mathcal{H}_0}(\boldsymbol{\xi}_{j+1}) \times \delta(\boldsymbol{\xi}_{j+1}-\boldsymbol{\xi}_j)\, d^3\boldsymbol{\xi}_j\{\ \}, \quad (8.2)$$

où $\tau_0=t_0$, $\tau_N=t$; $\boldsymbol{\xi}_0=\boldsymbol{\xi}$ variable sur laquelle on opère et $\boldsymbol{\xi}_N=\mathbf{x}$. Or l'opérateur $S=t\,\mathcal{H}$ satisfait évidemment à l'équation $\frac{\partial S}{\partial t}=\mathcal{H}$ et, par suite, S est bien l'équivalente quantique de l'action classique; la formule précédente s'écrit donc si l'on fait $N=\infty$ (ce passage à l'infini intervient uniquement pour l'élégance de l'interprétation physique, les résultats valant pour N fini)

$$U_0(t-t_0)=\lim_{N=\infty}\int\cdots\int\prod_0^{N-1} e^{-\frac{i}{h}S_0(\boldsymbol{\xi}_{j+1};\tau_{j+1}-\tau_j)} \times \delta(\boldsymbol{\xi}_{j+1}-\boldsymbol{\xi}_j)\,d^3\boldsymbol{\xi}_j\{\ \}. \quad (8.3)$$

Cette expression générale va nous permettre de retrouver la forme exacte de R. P. Feynman, nous allons nous placer pour plus de facilité dans le cas non relativiste unidimensionnel. Utilisons l'expression (3.1) de K_0 avec spectre continu

$$K_0(\xi_{j+1}-\xi_j;\,\tau_{j+1}-\tau_l)$$
$$= e^{-\frac{i}{h}(\tau_{j+1}-\tau_j)\mathcal{H}_0}(\xi_{j+1})\,\delta(\xi_{j+1}-\xi_j)$$
$$=\frac{1}{2\pi h}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{h}[E(\tau_{j+1}-\tau_j)-k(\xi_{j+1}-\xi_j)]}\,dk,$$

or $E=\frac{k^2}{2m}$ et, d'après la relation connue

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx=\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

il vient

$$K_0(\xi_{j+1}-\xi_j;\,\tau_{j+1}-\tau_j)$$
$$=\left[\frac{m}{2i\pi h(\tau_{j+1}-\tau_j)}\right]^{\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{h}\frac{m}{2}\frac{(\xi_{j+1}-\xi_j)^2}{\tau_{j+1}-\tau_j}}$$

En portant ces expressions dans (8.2), on obtient

$$U_0(t-t_0)=\int\cdots\int\prod_0^{N-1} \times e^{\frac{i}{h}\frac{m}{2}\frac{(\xi_{j+1}-\xi_j)^2}{\tau_{j+1}-\tau_j}} \frac{d\xi_j}{\left[\frac{2i\pi h(\tau_{j+1}-\tau_j)}{m}\right]^{\frac{1}{2}}}\{\ \} \quad (8.4)$$

l'intégration est à effectuer sur $\xi_1, \ldots, \xi_{N-1}$, donc sur toutes les variables, sauf sur $\xi_0=\xi$, variable de la fonction sur laquelle on opère et $\xi_N=x$. On s'est de plus placé dans le cas d'une particule libre, donc

$$v=\text{const.}=\frac{(x-\xi)}{t-\tau},$$

de sorte que

$$S_0(\xi_{j+1}-\xi_j;\,\tau_{j+1}-\tau_j)=\frac{m}{2}\int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} v^2\,ds=\frac{m}{2}\,\frac{(\xi_{j+1}-\xi_j)^2}{\tau_{j+1}-\tau_j},$$

d'où l'écriture de la formule de Feynman

$$K_0(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi};\,t-t_0)$$
$$=\lim_{N\to\infty}\int\cdots\int$$
$$\times\, e^{\frac{i}{h}\sum_0^{N-1}S_0(\boldsymbol{\xi}_{j+1},\boldsymbol{\xi}_j)}\prod_0^{N}\frac{d^3\xi_j}{A_j}\,\delta(\boldsymbol{\xi}-\boldsymbol{\xi}_0)\,\delta(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}_N)$$
$$=\iint e^{\frac{i}{h}S_0}\,d\text{ paths} \quad (8.5)$$

avec

$$A_j=\left(\frac{2i\pi h\varepsilon}{m}\right)^{\frac{1}{2}},\qquad \varepsilon=\tau_{j+1}-\tau_j.$$

Nous renverrons aux articles de cet auteur pour l'interprétation de ce résultat, mais nous remarquerons que les intégrations de la formule (8.4) peuvent s'effectuer d'une façon élémentaire et qu'après quelques calculs on obtient [4]

$$K_0(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi},\,t-t_0)=\left[\frac{m}{2i\pi h(t-t_0)}\right]^{\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{h}S_0(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi},\,t-t_0)},$$

on retrouve, ce faisant, la solution fondamentale (ou solution de la source unité de chaleur) de l'équation d'ondes d'une particule non relativiste libre.

Il faut enfin établir la formule générale

$$K(2,\,1)=\iint e^{\frac{i}{h}S}\,d\text{ paths}.$$

L'équivalence est aisée à vérifier si l'on admet la validité du raisonnement qui sert à M. Feynman [17] pour établir sa méthode de perturbations pour le noyau K, il suffit alors de partir de la série des itérés de K d'après nos formules (2.3) [K_0 étant donné par (8.5)], de remarquer qu'ils coïncident exactement avec ceux de R. P. Feynman et de reprendre ses calculs à rebours. Une étude poussée de l'intégrale donnant K a été faite dernièrement par Mlle Morette (*Phys. Rev.*, 1951, **81**, 848).

[4] On reconnaît l'analogie étroite avec la solution : $\psi=A(x)\,e^{\pm\frac{i}{h}S(x,t)}$ valable si l'indice de réfraction et longueur d'onde associés satisfont à $\frac{dn}{d\lambda}\lambda\ll n$ (L. DE BROGLIE, *Ann. Inst. Henri Poincaré*, 1933, p. 361; *J. Phys. Rad.*, 1948, **11**, 265), M. AL PROCA utilisa jadis cette solution pour l'étude de la distribution des photons à l'intérieur d'une onde broglienne (*J. Physique Rad.*, 1928, **9**, 73).

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à M. Louis de Broglie pour les discussions qu'il a bien voulu m'accorder et qui m'ont aidé à préciser ma pensée sur certains points. Les conseils de M. le Professeur J. L. Destouches m'ont permis la mise au point de certaines parties de ce travail, qu'il veuille bien trouver ici mes remerciements les plus vifs.

Manuscrit reçu le 29 janvier 1951.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Feynman R. P. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 749.
[2] Feynman R. P. — *Loc. cit.*, 769.
[3] Volterra V. — Leçons sur les fonctions de lignes (recueillies par J. Pérès). On se reportera à la Note de Mme P. Destouches-Février (*C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1742) pour l'étude de l'aspect philosophique du problème de l'hérédité.
[4] de Broglie L. — L'électron magnétique, XII, 301 et sq.; Costa de Beauregard O. — *Thèse*, 1943, 5 et *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 1423.
[5] Visconti A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1744.
[6] Destouches J. L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1747 traitant de questions voisines.
[7] Wentzel G. — Quantum theory of field, p. 178.
[8] Visconti A. — *Diplôme d'études supérieures*, p. 50.
[9] Feynman R. P. — *Loc. cit.*, p. 753, formule (18).
[10] Schwinger J. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1451. La déduction que nous proposons n'est évidemment pas rigoureuse et ne saurait remplacer la démonstration plus longue de cet article. A remarquer également que l'opérateur $U[\sigma, \sigma_0]$ de J. Schwinger est une généralisation de l'opérateur d'évolution classique utilisé.
[11] Visconti A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1744 et *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 333. Dans ces Notes, la présentation du problème est différente de celle adoptée ici.
[12] Visconti A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 507. La solution étudiée dans cette Note est approchée et non exacte (comme il est dit dans le sommaire la précédant) : l'approximation est celle du premier ordre de la théorie des perturbations et va en s'améliorant dans la mesure où $R(x)$ varie lentement. La méthode de ce paragraphe généralise celle de la Note où se trouve une expression du coefficient de diffusion différente : on peut montrer qu'elle se ramène à celle donnée ici. Une étude plus poussée du calcul montre certaines particularités de la solution lorsque $R(x)$ est discontinue.
[13] Feynman R. P. — *Loc. cit.*, p. 773, formule (6).
[14] Visconti A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 928 et Diplôme d'Études Supérieures, p. 43 et sq.
[15] Costa de Beauregard O. a consacré plusieurs Notes aux C. R. Acad. Sc. à ces questions. La dernière (*C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 2073) partant des notions de prévision et de postvision donne, entre autres, un énoncé du problème en question. A notre avis, la traduction de cet énoncé en termes de problème aux valeurs initiales et aux limites, mathématiquement cohérent, reste difficile.
[16] Feynman R. P. — *Rev. Mod. Phys.*, 1948, **20**, 367 et *Lectures given at the California Institute of Technology*, 1950.
[17] Feynmann R. P. — *Lectures given*, self [16], p. 9.

SUR LA FORME DES COURBES $-\left(\frac{1}{\frac{\partial \log p}{\partial v}}\right)_T = f(v)$

Par R. LOISY.
Laboratoire du magnétisme du C. N. R. S., Bellevue.

Sommaire. — Les courbes $-\left(\frac{1}{\frac{\partial \log p}{\partial v}}\right)_T = f(v)$ ont des formes moins simples et plus variées qu'on ne pourrait le penser. Il se pourrait qu'on puisse tirer de leur tracé précis et détaillé des indications sur les variations de structure du fluide au cours de la compression.

Nous avons établi (¹), pour les fluides sans moment dipolaire permanent, une équation approchée donnant, à la température critique, la variation de $-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{1}{\frac{\partial \log p}{\partial v}}\right)_T$ en fonction du volume. Cette équation permet de vérifier que le facteur $\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T$ (P et V, pression et volume réduits) est, au point critique, sensiblement le même pour tous les fluides considérés. On trouve qu'il oscille autour de — 2. On en déduit une relation entre les constantes critiques beaucoup plus exacte que celle de Van der Waals : $\frac{p_c v_c M}{R T_c} = \frac{3}{8}$.

D'autre part, la fonction $-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ a une signification physique précise. Elle représente le facteur d'action du système que constitue le fluide lorsqu'on le définit par les variables p et T. Elle est homogène à un volume et la fonction $f(v) = \frac{-1}{\left(\frac{\partial \log p}{\partial v}\right)_T}$ indique comment ce volume varie avec celui du fluide.

Enfin, s'il existe un covolume b, on a

$$-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = (v - b)\,\varphi(v).$$

$\varphi(v)$ tend vers 1 pour v augmentant indéfiniment. Aux très hautes pressions, lorsque v tend vers b, $\varphi(v)$ tend vers une constante k et $-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ tend vers $k(v - b)$.

C'est-à-dire que, aux très basses et aux très hautes pressions, $-p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ devrait tendre vers une droite et que ces deux droites devraient se couper au point $v = b$, $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T = 0$.

On peut donc espérer tirer des courbes

$$f(v) = -\left(\frac{dv}{\partial \log p}\right)_T$$

des indications au sujet du covolume.

Pour toutes ces raisons, ces courbes semblent donc particulièrement intéressantes, et nous avons été amené à en tracer un certain nombre à partir des données expérimentales dont on dispose sur les isothermes de compressibilité.

Les résultats sont consignés dans le tableau et les graphiques (²) ci-après.

Les principales particularités de ces courbes sont les suivantes :

1° Pour les solides et les liquides étudiés :

a. Il semble qu'il existe, en général, pour

$$-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$$

un maximum vers les très hautes pressions, maximum qui est parfois atteint;

b. Dans certains cas (courbes 24, fig. 2 et 25, fig. 3), la forme est encore plus compliquée;

c. Les changements d'états (³) paraissent souvent

(¹) Loisy R. — *J. de Chimie Physique*, 1950, **47**, 8.

(²) Pour des raisons de commodité dans le tracé des courbes, on a pris généralement des échelles différentes pour les abcisses et les ordonnées, bien que $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$ et v soient mesurés avec les mêmes unités.

Les plus significatives de ces courbes sont seules reproduites ici. Pour le plus grand nombre d'entre elles, on s'est borné à indiquer dans le texte leurs principales caractéristiques.

(³) Lors des changements d'états (passages à pression constante d'un état 1 à un état 2) $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$ est infini entre les volumes correspondant, à la même pression, aux états 1 et 2. $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$ ne pouvant alors être figuré sur le graphique, on a réuni par un trait en pointillé les deux fractions de la courbe avant et après le changement d'état.

Nature du produit.	N° de la courbe.	Pressions extrêmes.		Unité de volume.	Bibliographie.
Eau à 13°	(1)	1–1500	kg : cm²	Volume à la pression atmosphérique	[5]
Cadmium	2	10^4–10^5	»	»	[1]
Soufre	3	10^4–10_5	»	»	[3]
Nitrate d'ammonium	4	10^4–10^5	»	»	[3]
Zinc	5	10^4–10^5	»	»	[1]
Sodium	6	10^4–10^5	»	»	[1]
Nitrate de cœsium	7	10^4–10^5	»	»	[3]
Rubidium	(8)	10^4–10^5	»	»	[1]
Calcium	(9)	10^4–10^5	»	»	[1]
Potassium	(10)	10^4–10^5	»	»	[1]
Lithium	(11)	10^4–10^5	»	»	[1]
Chlorure de cœsium	(12)	10^4–10^5	»	»	[3]
Bromate d'argent	(13)	10^4–10^5	»	»	[3]
Plomb	(14)	10^4–10^5	»	»	[3]
Bromure de thallium	(15)	10^4–10^5	»	»	[3]
Baryum	(16)	10^4–10^5	»	»	[1]
Indium	(17)	10^4–10^5	»	»	[1]
Strontium	(18)	10^4–10^5	»	»	[1]
Chloroforme	(19)	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
Bromure d'éthylène	(20)	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
Caprylène	21	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
n heptane	22	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
n-amyléther	23	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
Chlorure de méthylène	24	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
Dipentène	(25)	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
n-Octane	(26)	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
Cumène	(27)	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
Chlorobenzène	(28)	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
Cyclohexane	(29)	5.10^2–4.10^4	»	»	[2]
Hydrogène, 30°	30	2.10^3–13.10^3	kg : cm²	cm³ : g	[4]
Hydrogène, 65°	31	3.10^3–13.10^3	»	»	[4]
Ammoniac, 30°	(32)	10^3–12.10^3	»	»	[4]
Azote, 68°	(33)	$2,5.10^3$–15.10^3	»	»	[4]
Argon, 55°	(34)	2.10^3–15.10^3	»	»	[4]
Hélium, 65°	35	3.10^3–15.10^3	»	»	[4]
Hydrogène, — 236°,83 (température critique)	(36)	13,625 33,047 Pression critique 12,800 atm	atm	Volume normal	[6]
Oxygène, — 116°,99	(37)	20,684 52,072	atm	»	[8]
Azote — 144°,46	38	24,86 42,19	atm	»	[7]
Cyclohexane, 300°,6	(39)	12 910 79 660	mm Hg	cm³ : g	[9]
Cyclohexane gaz, 180°,27	(40)	2 646 7 313	mm Hg	»	[9]
Cyclohexane liquide, 180°,27	(41)	7 535 69 465	mm Hg	»	[9]
Cyclohexane, 281°,2 (température critique)	(42)	3 435 17 230	mm Hg	»	[9]
	(43)	17 230 30 700	mm Hg	»	[9]
	(44)	30 700 31 180 mm Hg Pression critique 30 835 atm	mm Hg	»	[9]
	(45)	31 180 79 270	mm Hg	»	[9]

Les numéros entre parenthèses sont ceux des courbes non reproduites dans cet article.

annoncés par un maximum de la courbe [courbes 22 et 24, fig. 2 par exemple ([4])].

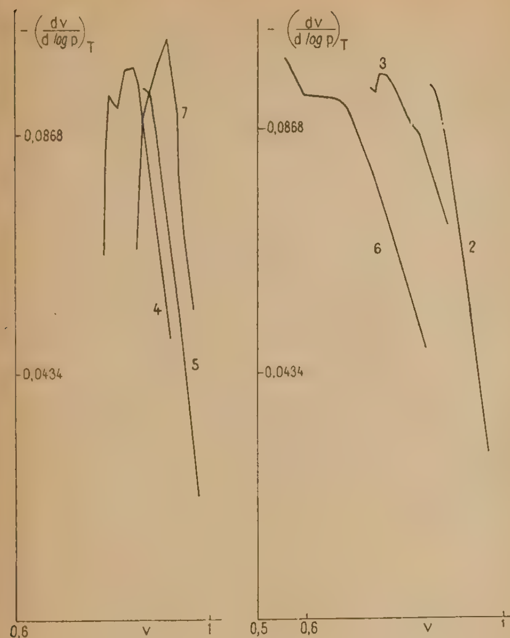


Fig. 1.

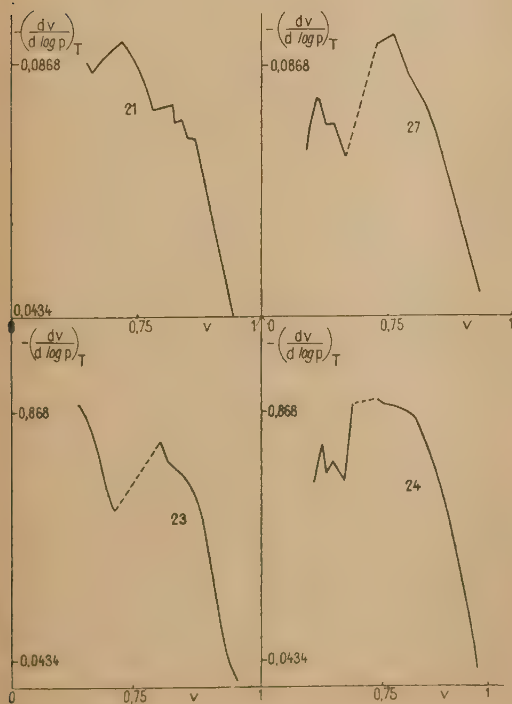


Fig. 2.

2° En ce qui concerne les gaz étudiés :

a. H_2 (courbes 30 et 31, fig. 4) et NH_3 présentent, à des pressions très élevées, un minimum pour $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$

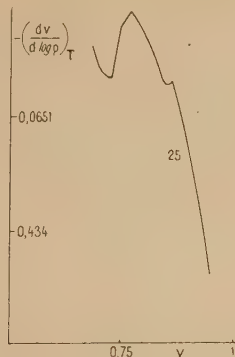


Fig. 3.

On constate également pour H_2 à la température critique un minimum à une pression qui n'est guère éloignée de la pression critique.

b. Pour N_2 un minimum paraît également s'amorcer aux très hautes pressions. Après ce minimum, aux pressions plus faibles, la courbe présente une partie à peu près rectiligne. La valeur de *b* calculée en prolongeant cette droite jusqu'à

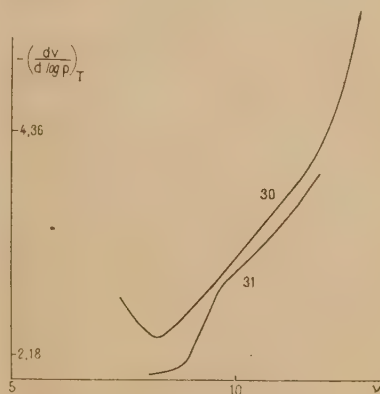


Fig. 4.

$-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T = 0$ donne sensiblement la valeur de *b* calculée d'après la valeur de la polarisation aux basses pressions. Il en est de même pour l'hydrogène, quoique les courbes présentent bien moins nettement une partie rectiligne.

Par contre, dans le cas de l'hélium aux très hautes pressions, la courbe s'enroule nettement autour

([4]) Sur la figure 2 II°, lire 22 au lieu de 27.

d'une droite qui donne, pour b, quatre fois la valeur calculée d'après la polarisation (courbe 35, fig. 2). L'hélium et l'argon ne présentent pas de minimum.

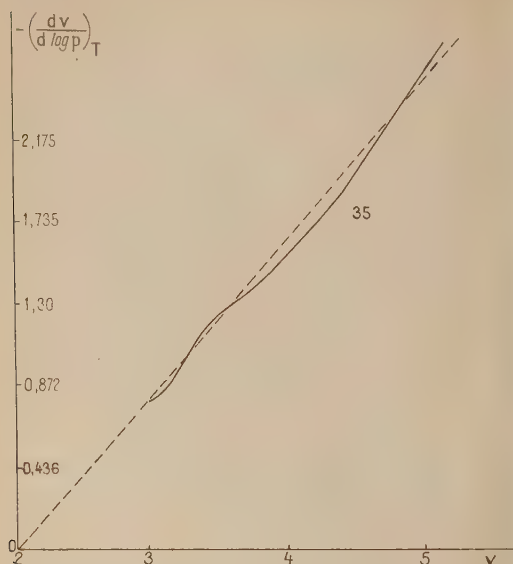


Fig. 5.

3° Particulièrement au voisinage du point critique on constate que les courbes présentent de nombreuses irrégularités.

Il semble que la théorie chimique des gaz (5) serait particulièrement indiquée pour essayer d'interpréter les courbes $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T = f(v)$.

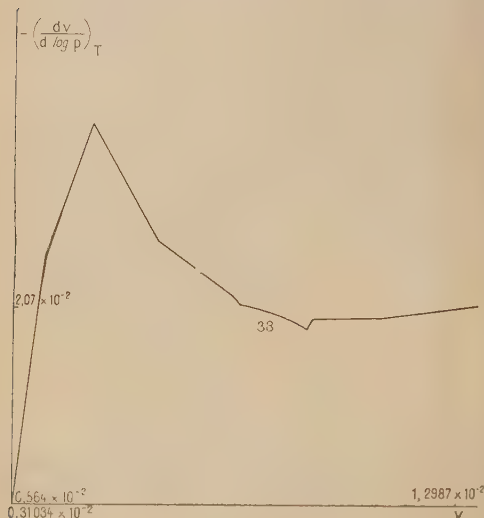


Fig. 6.

(5) *Voir* Duclaux, *J. Physique Rad.*, 1924, **5**, 331. Divers développements ont été publiés dans des Mémoires ultérieurs.

On admet, en effet, dans cette théorie, que les phénomènes de compressibilité peuvent s'expliquer par la formation, au cours de la compression, d'agrégats moléculaires de plus en plus nombreux et de plus en plus complexes.

Aux très basses pressions, lorsque la compression a simplement pour effet de rapprocher les molécules, $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$ diminue avec v d'une manière linéaire. Lorsque les agrégats commencent à se former, le nombre des chocs moléculaires par unité de surface augmente moins vite avec la compression. Donc, à un même $d \log p$, correspond une variation plus importante de la surface sur laquelle le fluide exerce sa pression, c'est-à-dire un dv plus grand; $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$ diminue moins vite. Il peut même croître si la condensation moléculaire est assez importante (courbe 38, fig. 6).

Lorsque $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$ passe par un maximum, c'est que l'on assiste à une pause dans le phénomène de condensation.

Le maximum de $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$ correspond donc sans doute à la formation d'une structure assez particulière du fluide. Cette structure paraît, en outre, susceptible de donner lieu, dans certains cas, à l'apparition d'une nouvelle phase. Nous avons vu, en effet, que les changements d'états suivaient souvent le passage de $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T$ par un maximum.

Enfin, les nombreuses irrégularités des courbes $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T = f(v)$ pourraient être autre chose que la conséquence d'erreurs dans les mesures, et elles pourraient traduire l'apparition ou la disparition de certains agrégats ou de certains ensembles définis d'agrégats.

Il semble donc qu'il serait intéressant d'effectuer des mesures de compressibilité isotherme permettant des tracés de courbes $-\left(\frac{\partial v}{\partial \log p}\right)_T = f(v)$ assez précis et détaillés pour qu'aucune de leurs singularités éventuelles ne puisse échapper.

On pourrait peut-être tirer de ces tracés des indications sur les lois de formation et la nature des agrégats, c'est-à-dire sur les variations de structure du fluide au cours de la compression.

Manuscrit reçu le 18 novembre 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] BRIDGMAN. — *Phys. Rev.*, 1941, **60**, 351.
[2] BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad. Arts Sc.*, 1949, **77**, 129-146.
[3] BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad. Arts Sc.*, 1945, **76**, 1-24.
[4] BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad. Arts Sc.*, 1924, **59**, 173.
[5] TAMMAN et ZELLINGHAUS. — *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 1928, **174**, 225.
[6] CROMMLIN C. A. et SWALLOW J. C. — *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 1924, 172.
[7] KANMERLINGH ONNES H. et VAN URK A. TH. — *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 1924, 169*a*.
[8] KANMERLINGH ONNES H. et KUYPERS H. A. — *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 1924, 169.
[9] NAGORNOW N. N. et ROTINIANZ I. A. — *Ann. de l'Institut d'analyse physico-chimique de Leningrad*, 1924, **2**, 386.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 12, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1951, PAGE 739.

ÉTUDE DES NOYAUX LOURDS PAR LA MÉTHODE DES ÉMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES AMINCISSEMENT DES TRAJECTOIRES VERS LA FIN DE PARCOURS

Par HOANG TCHANG-FONG.
Laboratoire de Physique (École Polytechnique, Paris).

Sommaire. — L'objet de cet article est d'envisager, suivant les cas, la méthode qu'il faut utiliser pour estimer la charge Z des noyaux lourds observés dans l'émulsion photographique.

L'auteur a proposé la loi explicite approchée donnant la densité des rayons δ en fonction de Z et du parcours R : $n = a Z^p R^{-b}$ ($p = 1{,}54$, $b = 0{,}46$) et a dépend des conditions de mesures.

L'amincissement de la trace vers la fin de parcours a été également étudié : la loi de variation des longueurs d'amincissement d'après les mesures est linéaire par rapport à Z.

Dans les réactions nucléaires énergiques produites au sein de l'émulsion photographique par le rayonnement cosmique, on observe parfois des fragments nucléaires de poids atomiques notablement supérieurs à celui des particules α. D'autre part, on sait qu'il existe dans le rayonnement cosmique primaire à haute altitude des noyaux lourds animés de grandes vitesses ayant un nombre atomique assez élevé allant jusqu'à $Z = 26$. Pour déterminer la nature de ces noyaux dans l'émulsion photographique, on recourt, en général, à la méthode des rayons δ que l'on applique sous une forme convenable selon la longueur de la trajectoire.

1. Formule théorique de densité de rayons δ. — La densité n de rayons δ produits par le passage d'une particule de charge Z à travers l'émulsion photographique peut être établie d'après une relation due à Mott qui donne le nombre dn, par unité de longueur de la trajectoire, des rayons δ d'énergie comprise entre W et $W + \mathrm{d}W$:

$$\mathrm{d}n = \frac{2\pi N Z^2 e^4}{m_e \beta^2 c^2} \frac{\mathrm{d}W}{W^2}, \tag{1}$$

où N est le nombre d'électrons par centimètre cube de l'émulsion, βc est la vitesse de la particule au point de la trajectoire où l'on compte les rayons δ, et e et m_e sont la charge et la masse de l'électron. La densité n de rayons δ cherchée s'obtient en intégrant l'expression précédente à partir de W_0, énergie minima des rayons δ que l'on compte jusqu'à W_{max}, énergie maxima que la particule incidente est capable de communiquer à l'électron secondaire formant un des rayons δ le long de sa trajectoire. Cette énergie W_{max} est liée à la vitesse βc de la particule par la relation de Bhabha :

$$W_{max} = 2 m_e e^2 \beta^2, \tag{2}$$

d'où nous déduisons

$$n = 2\pi N \left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 \left(\frac{m_e c^2}{W_0 \beta^2} - \frac{1}{2\beta^4}\right) Z^2. \tag{3}$$

La figure 1 indique les variations de n en fonction de β (avec $W_0 = 20$ keV et $Z = 10$). Lorsque l'on se rapproche de la fin de la trajectoire, la densité des rayons δ augmente et atteint un maximum correspondant à la vitesse $\beta_0^2 = \frac{W_0}{m_e c^2}$ de la particule, puis n décroît jusqu'à zéro.

Si dans le comptage des rayons δ on fixe pour

minimum de l'énergie des rayons δ une valeur assez faible devant l'énergie au repos de l'électron, on voit qu'à partir d'une certaine valeur de β, le second terme de la parenthèse de (3) devient négligeable vis-à-vis du premier; alors la densité n des rayons δ peut être représentée par une loi simple

$$n \simeq 2\pi N\left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 \left(\frac{m_e c^2}{W_0}\right)\frac{Z^2}{\beta^2} = \frac{Z^2}{K\beta^2}, \quad (4)$$

où K désigne une constante. Les variations de n

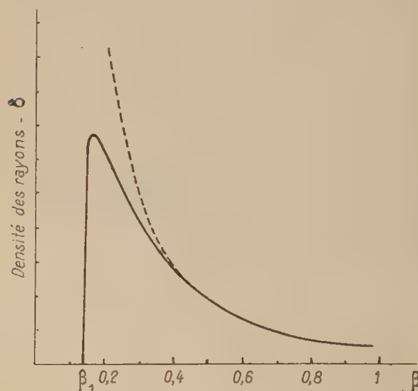


Fig. 1. — Variations de n en fonction de β.

en fonction de β sont représentées par la courbe en traits discontinus de la figure 1.

La constante K de cette formule dépend, entre autres, de la nature de l'émulsion, du développement de la valeur W_0 de l'énergie minima des rayons δ et de la façon dont l'observateur fait le comptage. Sa valeur peut être déterminée expérimentalement (*cf.* Hoang, *Thèse*, Masson, 1950).

2. **Méthode dite du « premier rayon δ ».** — Le premier rayon δ d'énergie W_0 apparaît au point où la vitesse de la particule est $\beta_1 c$ telle que

$$\frac{m_e c^2}{W_0} - \frac{1}{2\beta_1^2} = 0,$$

d'où

$$\beta_1^2 = \frac{W_0}{2m_e c^2}. \quad (5)$$

Désignons par R_1 le parcours restant mesuré à partir de la fin de la trajectoire jusqu'au point où l'on observe le premier rayon δ d'énergie W_0, on sait que d'après la théorie de la perte d'énergie $\frac{Z^2 R}{M c^2}$ est uniquement fonction de β, Z et M étant la charge et la masse de la particule. Si donc on considère le parcours restant R_p correspondant au proton ayant la même vitesse, on aura

$$\frac{Z^2 R_1}{M c^2} = \frac{R_p}{M_p c^2}, \quad (6)$$

où M_p désigne la masse du proton. Or le parcours R_p peut être déduit de la courbe empirique donnant le parcours d'un proton en fonction de l'énergie; la relation précédente nous donne donc la valeur du rapport $\frac{Z^2}{M}$ de la particule, par suite la nature de la particule.

Si l'on admet, pour simplifier, la relation suivante :

$$M \simeq 2ZM_p, \quad (7)$$

on trouve

$$Z \simeq \frac{2R_p}{R_1}. \quad (8)$$

Pratiquement, cette méthode ne permet que d'estimer un ordre de grandeur de Z : en raison des fluctuations le parcours restant R_1 n'est jamais bien défini. En effet, les résultats expérimentaux indiquent que pratiquement le premier rayon δ d'énergie W_0 apparaît au point de la trajectoire où la vitesse est supérieure à la limite que donne la relation (5). Donc le résultat obtenu par cette méthode ne fournit qu'une limite inférieure pour Z.

3. **Relation liant la densité des rayons δ au parcours restant R.** — On sait que dans le processus de perte d'énergie par ionisation, la vitesse de la particule est uniquement fonction du parcours réduit $\frac{Z^2 R}{M c^2}$, quelle que soit la nature de la particule.

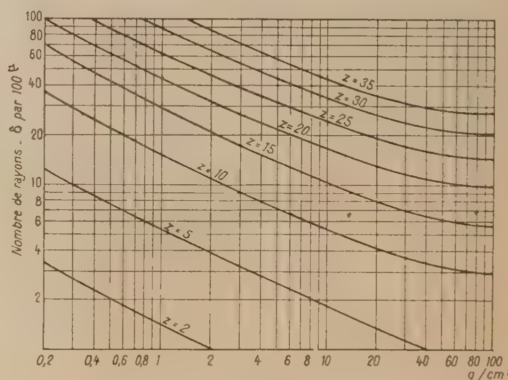


Fig. 2. — Réseau des courbes de n en fonction de R.

Les valeurs théoriques de β en fonction de $\frac{Z^2 R}{M c^2}$ ont été calculées (*cf.* Rossi, *Rev. Mod. Phys.*, juillet 1948). Il est par suite possible d'exprimer la densité des rayons δ en fonction du parcours restant pour une particule de nature connue. La figure 2 représente le réseau des courbes ainsi obtenues, la constante K de la relation (4) étant égale à 45. Pour simplifier les calculs nous avons pris la relation (7) liant la masse M à la charge Z; l'erreur ainsi commise sur les valeurs de n est par défaut, toutefois, elle est petite et de l'ordre de 5 pour 100.

D'après le graphique de la figure 2 on voit que pour les valeurs de R comprises entre 0,3 et 20 g : cm², les différentes courbes de $\log n$ en fonction de $\log R$ peuvent être assimilées à des droites parallèles. Dès lors nous pouvons écrire approximativement :

$$\log n = a(Z) - b \log R,$$

où $a(Z)$ est un terme dépendant de Z. Les valeurs de b que l'on déduit des différentes courbes du réseau sont :

Z.......	5	10	15	20	25
b.	0,46	0,45	0,45	0,47	0,46

Ce qui donne pour la valeur moyenne de b :

$$b = 0.46.$$

L'écart maximum déduit de ces mesures est de l'ordre de 20 pour 100.

Quant à la forme de $a(Z)$, nous posons

$$a(Z) = \log \{ a_0 Z^p \}.$$

Pour déterminer a_0 et p il suffit de fixer une valeur de R et de prendre deux valeurs n_1 et n_2 de la figure 2 correspondant à deux valeurs de la cote Z_1 et Z_2. Alors on a

$$p = \frac{\log n_2 - \log n_1}{\log Z_2 - \log Z_1}.$$

Nous avons choisi $R = 0,5$; 2; 10 g : cm² et $Z_1 = 5$, $Z_2 = 25$. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

R (g : cm²)....	0.5.	2.	10.
$Z_1 = 5$.....	$n_1 = 7,6$	$n_1 = 3,9$	$n_1 = 1,85$
$Z_2 = 25$....	$n_2 = 86$	$n_2 = 47$	$n_2 = 24,5$
p.........	1,51	1,55	1,66

d'où, en prenant la moyenne

$$p = 1,54.$$

Connaissant b et p on peut déterminer la constante a_0 par simple substitution

$$a_0 = \frac{n \mathrm{R}^b}{Z^p},$$

on trouve

$$a_0 = 0,45.$$

Ainsi nous avons pour la densité des rayons δ par 100 μ de la trajectoire la relation approchée

$$n = 0,45 Z^{1,54} R^{-0,46}. \qquad (9)$$

Les exposants de Z et de R (en g : cm²) doivent être indépendants des conditions expérimentales de mesure, alors que le coefficient $a_0 = 0,45$, tout comme le coefficient K de la relation (4) varie avec la manière dont on effectue le comptage des rayons δ.

4. **Vérification**. — Nous avons vérifié la relation (9) au moyen des traces de noyaux lourds primaires ayant un parcours restant assez grand, ce qui nous permet de comparer des valeurs de n mesurées avec celles déduites de (9). Voici un cas où la particule a pour charge $Z = 21 \pm 1$ et un parcours restant $R = 10$ g : cm² le long duquel on a mesuré les rayons δ tous les 1,25 g : cm². Les résultats sont résumés dans le tableau suivant.

Les écarts indiqués dans le tableau pour les valeurs mesurées sont dus aux fluctuations de mesure.

R (g : cm²)...........		1.25.	2,5.	3.75.	5,0.	6,25.	7,5.	8,75.	10.
n mesuré pour 100 μ...		42,5±2.1	30,2±2,1	25,4±2,8	23.8±3.1	22,4±1,4	21,2±2,1	18,7±1.6	17,5±1,4
n calculé	$Z = 20$.....	39,4	29,8	24,7	21,6	19,4	17,8	16,6	15,6
	$Z = 21$.....	41,3	32,1	26,6	23,4	21,1	19,4	18,1	16,9
	$Z = 22$.....	44,5	34,5	28,6	25,1	22,6	20,8	19,4	18,2

Nous voyons que les valeurs de n calculées d'après (9) en prenant $Z = 20$ ou 22 sont systématiquement plus petites ou plus grandes que celles mesurées, et que les valeurs correspondant à $Z = 21$ donnent un accord satisfaisant.

5. **Application**. — La formule (9) nous permet de déterminer la valeur approchée de Z d'une particule toutes les fois que l'on connaît la densité n de rayons δ par 100 μ et le parcours restant R, sous la réserve que le parcours R soit assez long afin de s'assurer que la valeur correspondante de β soit supérieure à β_0. Cette condition est certainement satisfaite si l'on dispose d'un parcours R dépassant quelques centaines de microns.

Dans le cas où la trajectoire ne se termine pas dans l'émulsion, c'est ce qui arrive, en général, lorsqu'on a affaire aux noyaux lourds primaires du rayonnement cosmique, on peut encore appliquer la méthode avec quelques modifications, à condition de disposer d'une longueur suffisante de la trajectoire telle que l'on ait une variation significative de la densité de rayons δ d'une extrémité à l'autre de la trajectoire.

Désignons par AB $= \Delta R$ la longueur de la trajectoire, et n_1, n_2 ($< n_1$) les densités de rayons δ aux extrémités A et B. Si R_1 et R_2 ($> R_1$) sont les parcours restants correspondants à A et B, nous avons

$$\Delta R_1 = R_2 - R_1, \qquad \Delta n_1 = n_2 - n_1$$

de la relation

$$n = a Z^p R^{-b},$$

on déduit

$$\frac{\Delta n_1}{n_1} = - b \frac{\Delta R_1}{R_1},$$

d'où, en choisissant l'intervalle (R_1, R_2) pour que l'arc AB de la courbe soit assimilable à la corde (*fig.* 3) :

$$R_1 = b \frac{\Delta R_1}{\frac{n_1 - n_2}{n_1}}. \qquad (10)$$

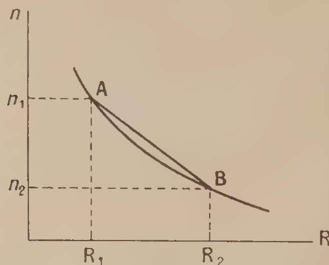


Fig. 3.

Le parcours restant R_1 étant connu, on peut déterminer Z par la méthode que l'on vient de décrire.

6. **Méthode de l'amincissement.** — Dans tout ce qui précède, nous avons supposé essentiellement que la charge de la particule reste la même le long de la trajectoire; cette charge est égale à celle du noyau dépouillé de ses électrons périphériques. Ceci est vrai tant que la vitesse de la particule est assez grande, de l'ordre de 20 fois celle de l'électron de l'atome de l'hydrogène $\frac{2\pi e^2}{h} = 10^8$ cm : s. Mais quand la vitesse diminue et devient inférieure à cette valeur, le noyau commence à capter ses électrons périphériques, et par suite, sa charge effective diminue, ce qui se traduit par une décroissance de l'ionisation le long de la région terminale : la trajectoire est amincie (*fig.* 4).

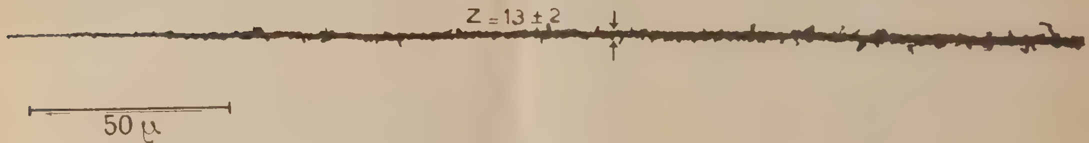


Fig. 4. — Amincissement de la trajectoire vers la fin de parcours.

La longueur L du parcours restant à partir duquel commence l'amincissement dépend essentiellement de la nature de la particule considérée. En principe, il est possible d'estimer la charge Z du noyau au moyen de la longueur d'amincissement L. Une corrélation théorique entre L et Z a été établie par Frier et ses collaborateurs en se basant sur l'hypothèse de Bohr avec le modèle planétaire de l'atome. La figure 7 reproduit des résultats de leurs calculs. On peut vérifier que, avec les hypothèses simplificatrices admises par Frier et ses collaborateurs la longueur d'amincissement L est en première approximation proportionnelle au carré de Z. Si l'on exprime L en microns, on a

$$L \simeq \frac{1}{2} Z^2. \qquad (11)$$

Expérimentalement, on peut déterminer L d'après le diagramme obtenu en exprimant les diamètres d de la trajectoire en fonction du parcours restant R. La figure 5 montre un tel diagramme avec la trace de la figure 4. On voit que d croît et atteint une valeur de palier d_0. La longueur correspondant au commencement du palier donne la valeur de L. Du reste le choix judicieux de L peut être vérifié par le fait que le long de la partie amincie de la trajectoire la section varie linéairement avec le parcours restant :

$$\frac{d^2}{R} = \frac{d_0^2}{L}, \qquad (12)$$

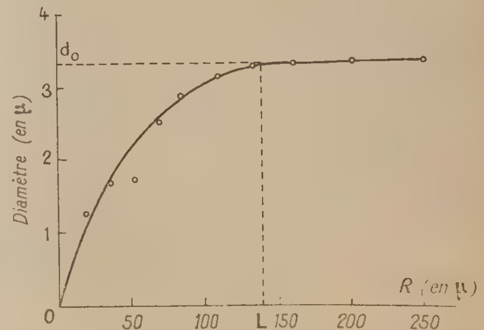


Fig. 5. — Détermination de la longueur d'amincissement.

cette relation nous permet de fixer la valeur de L connaissant le diamètre a_0 de la trace avant l'amincissement (*fig.* 6).

Nous avons fait, en collaboration avec D. Morellet, une étude de l'amincissement des trajectoires des noyaux lourds primaires, les résultats obtenus sont marqués sur la figure 7. Nous voyons que les longueurs d'amincissement L mesurées sont systématiquement plus grandes que celles calculées par Frier et ses collaborateurs. Ce désaccord peut être dû au fait que le processus de capture des électrons périphériques est en réalité plus complexe que ne le suppose la théorie de Bohr.

Actuellement nous ne disposons pas d'un nombre suffisant de trajectoires se terminant dans l'émul-

sion avec des Z s'échelonnant dans un intervalle assez grand pour pouvoir préciser la forme de la loi de variation de L avec Z, mais les résultats préliminaires semblent nous indiquer que L varie suivant une loi linéaire de Z.

Il reste enfin à préciser la forme de la fonction dont dépend le rapport $\frac{d_0^2}{L}$ (12). La connaissance de cette fonction nous permettra d'estimer la charge Z des noyaux dont le parcours restant est faible, voire inférieur à la longueur d'amincissement et même sans que ces noyaux s'arrêtent dans l'émulsion, car il suffit alors de mesurer le taux de décroissance de la section de la trace pour en déduire le

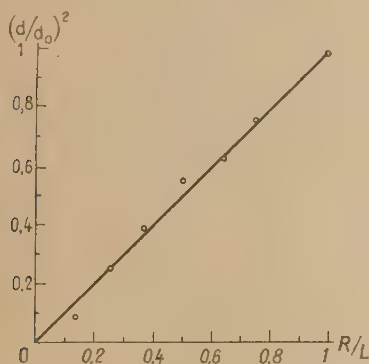


Fig. 6. — Diagramme de $\left(\frac{d}{d_0}\right)^2$ en fonction de $\frac{R}{L}$.

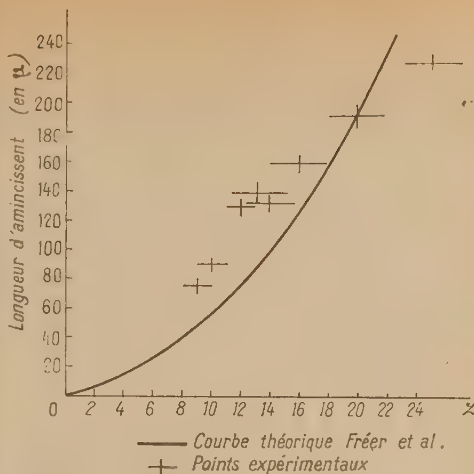


Fig. 7. — Corrélation entre la longueur d'amincissement L et la charge Z du noyau.

rapport $\frac{d_0^2}{L}$, et par suite une valeur approchée de la charge.

Ce travail a été effectué sous la direction de M. Leprince-Ringuet. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour le bon accueil qu'il m'a accordé. Je remercie tous mes collègues du laboratoire de leur esprit de camaderie.

Manuscrit reçu le 9 décembre 1950.

BIBLIOGRAPHIE.

FRIER, LOFGREN et OPPENHEIMER. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 213 et 1818.

BRADT et PETERS. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1828.

HOANG TCHANG-FONG. — *Thèse de Doctorat*, Paris, Masson 1950.

BONNETTI, DILWORTH. — *Phil. Mag.*, 1949, **304**, 585.

PERKINS et HODGSON. — *Nature*, 1949, **163**, 439.

SÖRENSEN. — *Phil. Mag.*, 1949, **308**, 947.

HOANG TCHANG-FONG et MORELLET. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 695.

BOHR. — The penetration of Atomic Particles through matter, Copenhague, 1948.

PERKINS. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A. 203, 239.

APPAREILS CRYOSTATIQUES POUR ÉTUDE DE L'ABSORPTION ET DE L'EFFET RAMAN

Par JANINE MAYENCE.
Laboratoire de Physique-Enseignement. Sorbonne.

Sommaire. — Après un rapide examen de quelques appareils déjà utilisés, on décrit les trois cryostats que l'on a mis au point. Un est spécial pour effet Raman; un autre entièrement métallique peut servir à la fois pour l'étude de l'absorption, pour l'effet Raman ou pour des mesures photochimiques. On décrit également le régulateur à dilatation de gaz utilisé pour maintenir la température constante. Les mesures seront exposées ailleurs.

Notre but a été de réaliser des dispositifs permettant d'obtenir n'importe quelle température comprise, par exemple, entre $+20^\circ$ C et -190° C et de maintenir la température désirée constante à $\pm 1/10^e$ de degré.

Les difficultés ne sont pas exactement les mêmes dans le cas des mesures d'absorption et dans le cas de l'effet Raman. Les poses Raman étant toujours très longues, il est nécessaire ici d'avoir un appareil de grande capacité. Pour les spectres d'absorption, comme nous étudions le domaine de l'ultraviolet, il est nécessaire d'avoir une optique de quartz, et même de fluorine si nous voulons utiliser l'appareil dans la région de Schumann. Ces difficultés rendent la réalisation de tels appareils délicate; parmi les cryostats déjà réalisés, nous en décrirons succinctement quatre dont nous nous sommes inspirés pour la construction des nôtres. On peut les classer en deux catégories :

— les cryostats à point fixe;
— les cryostats à compensation électrique.

Parmi les premiers nous pourrons citer le dispositif de Hemptinne [3] amélioré par Sutherland [7]. La cuve Raman fermée par deux fenêtres de quartz est entourée d'un tube concentrique également fermé par deux fenêtres de quartz et soudé à un tube vertical; un vase de Dewar contenant le réfrigérant (air liquide) est soudé à l'ensemble, la paroi extérieure étant soudée sur le tube concentrique à la cuve et la paroi intérieure sur le tube vertical; le gaz est liquéfié dans le tube vertical et descend ensuite dans la cuve Raman où la température est suffisamment basse pour qu'il reste liquifié.

Glockler et Renfrew [2] refroidissent un vase de Dewar horizontal et non argenté par un courant d'air sec et débarrassé de CO_2 refroidi au préalable par passage dans deux serpentins plongés dans deux vases de Dewar contenant, l'un de la glace carbonique et de l'acétone, l'autre de l'air liquide.

Les cryostats permettant de réaliser des températures stables en dehors des points fixes sont des appareils où le refroidissement de l'enceinte est compensé par un chauffage électrique. Le dispositif de Keesom [4] comprend deux vases de Dewar concentriques : le vase externe est rempli avec de l'air liquide, le vase interne avec du pentane; le vase interne peut être pompé extérieurement. A l'intérieur est placé un tube de bakélite sur lequel est enroulée une résistance chauffante de $30\,\Omega$. Le courant est réglé par un relais photoélectrique.

Thomas [9] a utilisé le système suivant : un vase en cuivre contient de l'air liquide, sur le fond duquel est vissé, pour assurer la protection contre le rayonnement, un cylindre en cuivre fermé à son extrémité inférieure; à l'intérieur un petit vase contient le réfrigérant qui peut être de l'air ou de l'hydrogène liquide; dans le fond est vissé le support du cristal à étudier. Un dispositif permet le pompage et le remplissage du vase intérieur.

Les différents appareils que nous avons mis au point sont à compensation électrique.

1. **Cryostat pour effet Raman.** — Ce dispositif est construit comme suit [10] (*fig.* 1). Un grand vase de Dewar A de 195 mm de diamètre et 500 mm de hauteur est désargenté suivant un anneau circulaire de 75 mm environ à 110 mm du fond du vase pour permettre le passage de la lumière. Dans le fond de ce premier vase se trouve un bouchon en forme de calotte sphérique légèrement évidé pour permettre de placer un second vase de Dewar B concentrique au premier. Ce dernier a un diamètre de 80 mm et 550 mm de hauteur et n'est argenté qu'à sa partie supérieure; d'autre part, on peut réaliser dans son enceinte un vide variable.

Le vide dans l'enceinte du vase B se fait à l'aide d'une pompe à palettes simple; pour améliorer le vide on dispose sur la canalisation un piège à charbon que l'on peut plonger dans l'air liquide. D'autre part, un robinet à trois voies permet de faire arriver dans l'enceinte du vase B de l'air sec ou de l'hydrogène. Suivant la conductibilité ther-

mique plus ou moins grande que l'on désire entre les deux vases de Dewar, il est nécessaire d'avoir un vide plus ou moins poussé. La cuve Raman se trouve à l'intérieur du vase B où la température

Tube de plomb vers le régulateur
vers le manomètre
Circulation d'air sec
Vers la pompe
Air comprimé
Piège à air liquide
Bouchons
Tube servant à verser l'air liquide
Coton de verre
Bouchons
B
A
Cuve Raman
Bouchons

Fig. 1.

est contrôlée par un couple thermoélectrique cuivre constantan.

La régulation de la température est assurée par un régulateur à dilatation de gaz.

Le réfrigérant est l'azote liquide. Il faut absolument éviter que l'humidité de l'air ambiant ne pénètre dans l'appareil lorsqu'il est en fonctionnement sous peine de produire un givre sur la paroi intérieure désargentée du vase B. Le remplissage initial demande environ 15 l de réfrigérant. On peut atteindre la température de — 160° C à partir de la température ambiante en 45 mn. En régime, la température du cryostat étant de — 150° C, la consommation est de 6 à 7 l par 24 h.

2. **Cryostat à circulation d'air.** — Cet appareil était destiné à des mesures d'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge proches (*fig.* 2).

Un vase de Dewar argenté est muni à son extrémité de deux fenêtres en quartz soudées sur le pyrex. De l'air froid circule dans un serpentin à spires jointives soudé entre deux cylindres d'aluminium contenus dans le vase de Dewar; l'aluminium a l'avantage d'être à la fois léger et bon conducteur. Deux spires consécutives étant parcourues par l'air dans deux sens différents on a une bonne uniformité de température. La cuve d'absorption est placée à l'intérieur du bloc cryostatique.

L'air refroidi qui pénètre dans l'appareil sort d'un serpentin en cuivre plongé dans un vase de Dewar contenant de l'azote liquide.

L'air froid sortant du bloc cryostatique passe alors dans un échangeur également en cuivre rouge composé de deux tubes concentriques enroulés en spires. Cet échangeur est placé dans un vase de Dewar; l'air chaud pénètre dans l'échangeur par le tube intérieur, circule dans les spires et se dirige vers le serpentin réfrigérant et de là dans le bloc cryostatique. Puis cet air froid revient dans l'échangeur à travers lequel il circule dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes. L'air qui circule dans les différents serpentins est l'air comprimé de la ville. Il doit être au préalable parfaitement desséché pour éviter l'obstruction des tubes refroidis par la glace et la glace carbonique.

Le vase de Dewar contenant le bloc cryostatique et la cuve d'absorption est placé en position horizontale; ce montage a l'avantage que l'on peut éclairer directement la cuve sans réflexion sur des prismes, ce qui occasionne toujours des pertes de lumière. Cependant un inconvénient en résulte : les pertes de froid sont plus importantes que dans un montage vertical.

Si l'on veut obtenir une température suffisamment basse sans employer un débit d'air trop fort et de purification très difficile, le calcul montre qu'un entraînement d'air liquide est indispensable. Pour l'obtenir, la jonction entre le serpentin réfrigérant et le bloc cryostatique a été faite en tube fin de 5 mm de diamètre; on a alors une assez forte pression d'air comprimé, une liquéfaction au moins partielle et entraînement d'air liquide. L'efficacité de ce système a été prouvée puisque nous avons pu descendre ainsi jusqu'à — 175° C.

D'une façon générale le temps nécessaire pour descendre à — 160° C à partir de la température

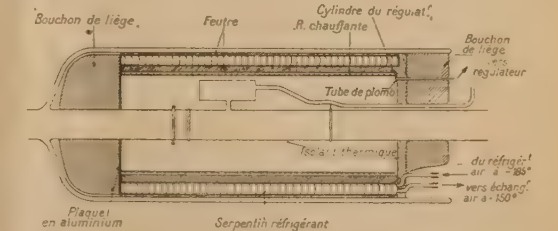


Fig. 2.

ambiante est d'environ 2 h. La consommation d'azote très importante au début, pendant la période de refroidissement, devient ensuite beaucoup plus faible (approximativement 2 l : h). On pourrait également envisager une injection directe d'azote liquide dans le bloc cryostatique.

Il est facile de montrer quel est le procédé le plus avantageux à employer pour obtenir la même température, soit par exemple — 160° C. Nous nous contenterons d'un calcul très élémentaire.

Appelons m la masse d'air liquide évaporé dans le vase de Dewar réfrigérant et m' la masse d'air véhiculé dans les serpentins. Nous supposons dans le calcul suivant que le bloc cryostatique est à la température de — 160° C, que le réfrigérant est à — 185° C et que l'air qui passe dans le serpentin réfrigérant y prend exactement cette température. Soit Q la quantité de froid perdue par heure par le bloc cryostatique et les connexions. Voici quels sont les résultats obtenus pour les divers modes d'utilisation de l'appareil :

a. Courant d'air sans condensation. — Sans échangeur

$$q = m' C_s (185 - 160),$$

C_s = chaleur spécifique moyenne de l'air $\neq 0,25$;

$$m' = q \times 0,16,$$
$$m C_v = m' C_s (185 + 20),$$

C_v = chaleur de vaporisation de l'air = 50 cal;

$$m = q \times 0,164.$$

Si l'on a un échangeur qui permet d'envoyer dans le serpentin réfrigérant un courant d'air à la température de — 140° C, on a

$$m' = q \times 0,16,$$
$$m C_v = m' C_s (185 - 140),$$
$$m = q \times 0,036.$$

b. Courant d'air avec condensation dans le serpentin réfrigérant et vaporisation dans le bloc cryostatique. — Sans échangeur

$$q = m' C_v + m' C_s (185 - 160),$$
$$m' = q \times 0,018,$$
$$m C_v = m' C_s (185 + 20) + m' C_v$$
$$m = q \times 0,037.$$

Si l'on a le même échangeur que précédemment

$$m' = q \times 0,018,$$
$$m C_v = m' C_s (185 - 140) + m' C_v,$$
$$m = q \times 0,022,$$

c. Injection directe d'air liquide dans le bloc cryostatique en créant une surpression dans le vase contenant le réfrigérant. — Il n'y a à considérer ici que la masse de liquide injecté et il n'y a pas d'échangeur à prévoir. On a

$$q = m C_v : m C_s (185 - 160),$$
$$m = q \times 0,018.$$

On voit que les modes de fonctionnement les plus avantageux sont ceux du courant d'air avec condensation et échangeur et de l'injection directe.

La régulation de la température est également assurée par un régulateur à dilatation de gaz.

3. **Cryostat métallique**. — En examinant la description rapide que nous venons de donner des deux appareils précédents, nous pouvons faire les remarques suivantes : le premier appareil, d'un emploi pratique, que nous avons utilisé pendant plusieurs centaines d'heures sans arrêt pour l'effet Raman n'est pas adapté aux mesures d'absorption. Le second ne peut pas servir pour des mesures prolongées puisqu'il faut remettre de l'air liquide toutes les heures; d'autre part, le desséchement de l'air comprimé est délicat et la consommation d'air liquide trop importante. De plus, les fenêtres ne sont pas adaptées pour l'étude de l'ultraviolet lointain.

Ces quelques remarques nous ont guidés dans la construction d'un cryostat entièrement métallique qui peut être utilisé avec des cuves d'absorption usuelles. Il est destiné à l'étude de l'ultraviolet, mais on peut également l'utiliser dans les autres régions spectrales avec des fenêtres appropriées. Il peut également servir en effet Raman ou pour des mesures photochimiques, car il comporte la possibilité d'une observation ou d'un éclairage transversal de la cuve.

Basé sur le principe du refroidissement par conductibilité thermique, il est construit de la façon suivante [5] :

a. Principe. — La cuve d'absorption est placée dans une enceinte cylindrique F dans laquelle on peut faire le vide, mais où l'on introduit ensuite une faible pression (1 cm) d'air sec ou d'hydrogène. Elle est entourée par une chemise remplie d'air liquide ou d'azote liquide de préférence. Entre les parois de ces deux enceintes on peut faire un vide réglable qui permet de faire varier la conductibilité avant le refroidissement; on introduit dans cette enceinte D de l'hydrogène sous une pression notable; lorsque la température désirée est atteinte, on fait un bon vide pour isoler la cuve de la source des frigories.

Enfin une enceinte extérieure C dans laquelle on fait le meilleur vide possible (10^{-3} mm) isole le cryostat du milieu extérieur; elle isole également la réserve d'azote liquide constituée par un vase de forme sphérique d'une capacité d'environ 5 l A, analogue aux bidons commerciaux, et en communication directe avec le bain liquide annulaire; cette réserve contient en outre du charbon actif qui, une fois refroidi, permet d'améliorer le vide (*fig.* 3).

On peut facilement descendre à — 180° C en 1 h 30 mn, à condition toutefois que l'on ait introduit de l'hydrogène et non pas de l'air dans l'enceinte intermédiaire. L'expérience a prouvé que, si l'on mettait de l'air, la température de — 150° C n'était

pas atteinte au bout de plusieurs heures. D'autre part, il est nécessaire que l'enceinte où se trouve la cuve soit isolée et que l'on puisse y introduire une faible pression d'hydrogène. Si, en effet, on y fait un bon vide, les échanges thermiques ne peuvent se faire que par rayonnement, la conductibilité devient nulle, le repérage et le contrôle de la température sont impossibles.

La consommation d'air liquide, assez importante pendant la période de refroidissement en raison de la masse métallique, devient ensuite assez réduite. La capacité de 5 l du réservoir permet de tenir 12 h à — 160° C. En mesurant le débit on trouve une perte de 0,25 l d'air liquide par heure.

On peut calculer théoriquement les pertes des vases à air liquide à double paroi; le pouvoir réflecteur d'un métal chromé (ici du cuivre chromé) est d'environ 0,60 [8].

La proportion du rayonnement incident absorbé par le métal chromé est donc $\alpha = 0{,}40$ (1).

Les constantes de rayonnement pour ces surfaces sont obtenues en multipliant les constantes du corps noir par α. On suppose que le rayonnement renvoyé par chaque surface est réfléchi alternativement sur les deux surfaces jusqu'à ce qu'il soit complètement absorbé. L'énergie Q résultante est donnée par la formule suivante [6] :

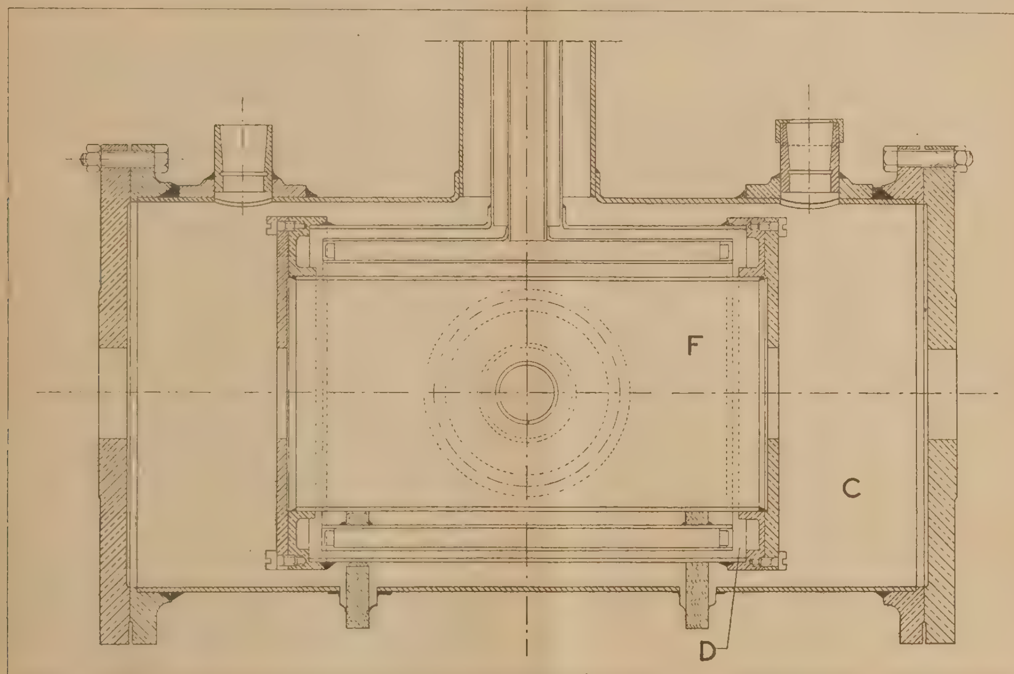


Fig. 3.

$$Q = (J_1 - J_2) \times \frac{1}{2 - \alpha},$$

où J_1 et J_2 sont les constantes de rayonnement pour les surfaces chromées à leur température respective. La paroi externe est à + 20° C et la paroi interne à — 190° C. D'autre part, pour un corps noir on a :

$$W = \sigma T^4, \quad \text{avec} \quad \sigma = 5{,}72.10^{-5},$$

d'où

$$Q = 1{,}048.10^5 \text{ ergs : cm}^2 : \text{s},$$

On obtient la perte d'air liquide en multipliant Q par la surface de la paroi interne et en divisant par la chaleur de vaporisation de l'air (51 cal : G).

Le diamètre du vase interne est 20 cm. D'où la surface 1256 cm².

D'où la perte de réfrigérant par jour : 5,33 l.

Nous n'avons tenu compte ici que du vase sphérique contenant la réserve d'air liquide. Il faudrait y ajouter l'espace annulaire cylindrique autour de l'enceinte contenant la cuve d'absorption; mais ici nous avons plus de deux parois.

En considérant qu'une paroi intérieure forme un intervalle entre deux parois voisines, on a

$$2 J_2 = J_1 + J_3.$$

(1) En réalité dans l'infrarouge le pouvoir réflecteur du chrome est très mauvais et l'on aurait certainement grand

Les parois (1) et (3) étant respectivement à 299° K et 83° K, on trouve pour la paroi intermédiaire : $T = 246°$ K.

J_3 est faible et peut être négligé par rapport à J_1 et l'on a

$$J_2 = \frac{J_1}{2}.$$

Et par suite la perte d'air liquide devient moitié. L'espace annulaire contenant l'air liquide a une surface d'environ 400 cm², ce qui correspond dans ce cas à une perte de 1 l environ par 24 h. Au total nous avons donc une perte théorique de 6,5 l.

Ce calcul peut d'ailleurs être étendu à un nombre n de parois. On est conduit à l'équation suivante :

$$(n-1)J_2 = (n-2)J_1 + J_n.$$

Si J_n est négligeable par rapport à $(n-2)J_1$

$$(n-1)J_2 = (n-2)J_1,$$

$$J_2 = \frac{n-2}{n-1}J_1,$$

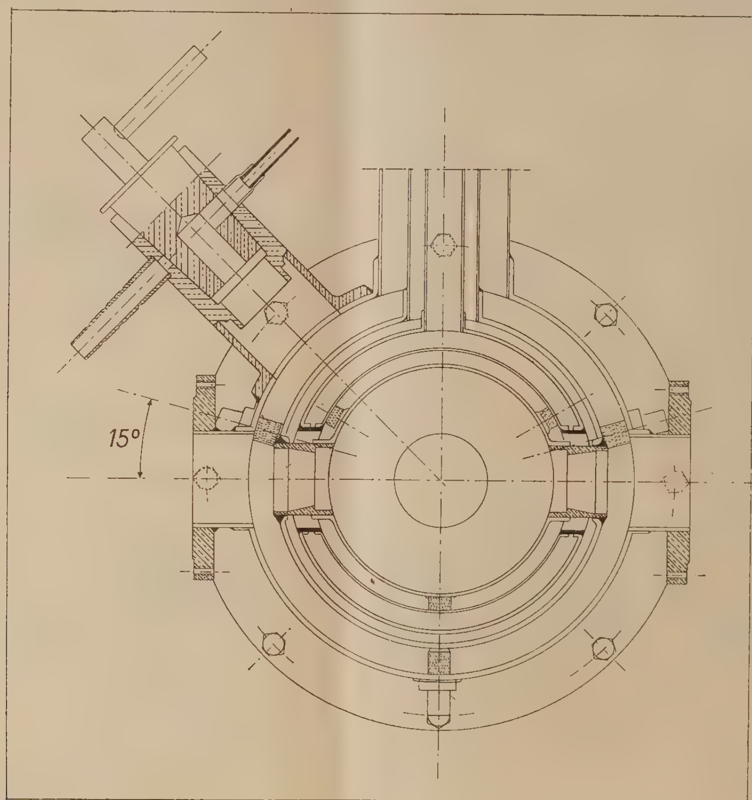


Fig. 4.

et par suite l'énergie

$$Q = (J_1 - J_2)\frac{1}{2-\alpha}$$

devient

$$Q = \left[\frac{1}{(n-1)}\right]J_1 \times \left[\frac{1}{(2-\alpha)}\right].$$

Nous voyons donc que le calcul théorique donne des pertes un peu inférieures à l'expérience, ce qui est normal étant donné les approximations faites.

intérêt à recouvrir le cuivre d'un métal qui ne se ternisse pas à l'air, mais qui conserve un bon pouvoir réflecteur dans l'infrarouge, par exemple d'or.

La température de — 180° C indiquée plus haut n'est pas la limite de l'appareil : il est en effet possible de pomper au-dessus de l'azote liquide, par une des tubulures latérales et d'obtenir ainsi une température plus basse. D'autre part, les dimensions assez importantes de l'appareil permettraient d'ajouter une enceinte supplémentaire contenant de l'hydrogène liquide.

Le repérage de la température se fait avec un thermomètre à résistance de platine étalonné au préalable et placé sur la cuve. La stabilisation est assurée par un régulateur de température électronique [1].

Le montage de vide comprend : une pompe primaire rotative à palettes et une pompe secondaire à diffusion de mercure, surmontée d'un piège à air liquide. Un robinet métallique à trois voies monté sur le cryostat permet de mettre en communication la canalisation de vide, soit avec l'enceinte C, soit avec l'enceinte D. Il permet d'isoler complètement le cryostat et, une fois la température désirée atteinte, de le détacher et de le transporter sur n'importe quel montage optique.

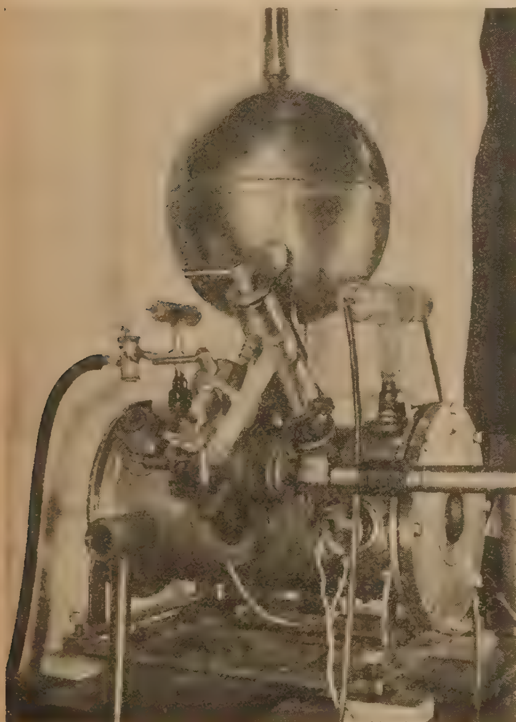


Fig. 5.

Dans la paroi externe du cryostat sont percées plusieurs ouvertures coniques de différentes dimensions. Deux servent pour les entrées de courant, les autres pour les différentes canalisations. L'enceinte contenant la cuve étant complètement enfermée dans l'enceinte C, ces deux enceintes sont fermées des deux côtés par deux flasques mobiles pour que l'on puisse accéder à la cuve. Elles sont toutes munies de rodages plans.

La canalisation de la cuve est également métallique (argent ou platine).

b. Fenêtres. — L'appareil étant construit pour laisser passer la lumière dans deux directions rectangulaires, chacune des deux enceintes C et F est munie de quatre fenêtres (*fig.* 4); l'appareil étant prévu pour l'ultraviolet, ces fenêtres sont en quartz. La paroi externe étant à la température ambiante, la fixation des fenêtres sur celle-ci ne présente pas de difficultés, elles sont picéinées sur des collerettes rodées planes. Mais la paroi interne étant à basse température, un problème de collage se pose. Dans le sens longitudinal, les fenêtres sont fixées à la graisse sur des collerettes planes en laiton soudées sur les flasques; dans le sens transversal, cette possibilité n'existant pas faute de place, les fenêtres en quartz fondu de 22 mm de diamètre sont collées sur de l'invar avec du vernis « glyptal » que l'on polymérise à 180° C; ces collerettes d'invar sont brasées sur des cônes rodés en laiton qui s'emboîtent dans la paroi.

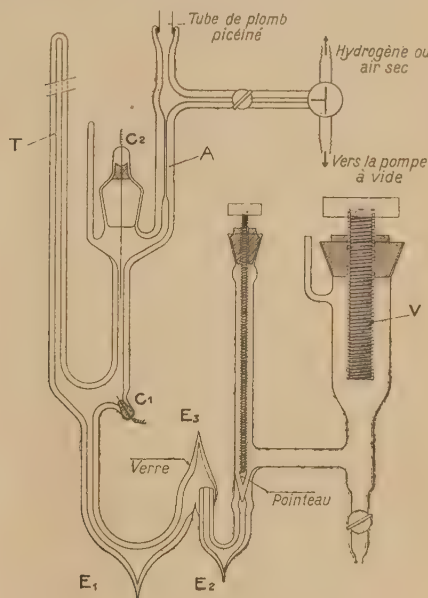


Fig. 6.

L'appareil pouvant s'adapter dans la position transversale à un spectrographe à vide (région de Schumann), dans cette direction seules les fenêtres internes subsistent mais il faut alors remplacer le quartz par de la fluorine et l'invar par de l'argent.

La figure 5 représente une photographie de l'appareil.

4. **Régulateur de température à dilatation de gaz.** — Le gaz employé est l'hydrogène, de préférence à l'air, pour éviter l'oxydation du mercure au contact des étincelles électriques. Ce gaz est enfermé dans la double paroi d'un bloc métallique. Le gaz est en communication avec un contacteur à mercure par l'intermédiaire d'un tube de plomb. Toute cette enceinte doit être parfaitement étanche. Sur le bloc cryostatique est enroulée une résistance

chauffante de 200 Ω environ; en chromel émaillé; l'intensité du courant nécessaire pour maintenir constante une température de — 160° C ne dépasse pas 200 mA.

Le contacteur à mercure est construit en pyrex (*fig.* 6). Il comprend : un tube A en communication, d'une part avec l'enceinte du régulateur proprement dite et, d'autre part, avec le mercure; une canalisation latérale permet d'y faire le vide et d'y faire entrer de l'hydrogène. Un pointeau permet d'isoler un certain volume de mercure, enfin une vis V permet de faire varier le niveau du mercure dans la réserve et, par suite, lorsque le pointeau est ouvert, de le faire varier également dans le tube capillaire en communication avec le gaz de façon à l'amener au contact de la tige de tungstène; enfin, dans la chambre barométrique *T* il y a le vide ou une légère pression d'air dont la dilatation permet de compenser celle du volume nuisible du contacteur lorsque la température ambiante varie. Cette disposition soustrait le régulateur aux variations de la pression atmosphérique.

La sensibilité de ce régulateur est d'environ 1/30e de degré, correspondant à une variation de pression $\Delta p = 0{,}1$ mm.

En effet la variation de volume est négligeable et l'on a approximativement

$$\Delta p = \frac{760}{273}\Delta t.$$

Nous avons maintenu l'appareil en fonctionnement continu pendant 300 h à — 160° C. Nous avons pu ainsi vérifier que notre température était bien constante. On a constaté en effet que les variations de tension de vapeur de l'oxyde azotique, sur lequel nous opérions, étaient très faibles; l'écart maximum observé étant de 18 mm de mercure, ce qui correspond à une variation de température de ± 1/10e de degré.

Le régulateur à dilatation de gaz a été utilisé avec le cryostat à effet Raman et avec le cryostat à circulation d'air.

En ce qui concerne le cryostat métallique, comme il a été dit plus haut, la température était stabilisée au moyen d'un régulateur électronique [I]. La puissance dépensée dans la résistance pour maintenir la température de — 160° C est très faible, environ 3 W. Nous avons maintenu la température de — 160° C constante pendant quelques dizaines d'heures à ± 1/20° C.

Manuscrit reçu le 21 février 1951.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Aumont R. — *R. G. E.*, 1950, **59**, 175.
[2] Glockler G. et Renfrew M. M. — *Rev. Sc. Instrum.*, 1938, **9**, 306.
[3] Hemptinne M., Jungers J. et Delfosse J. M. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 319.
[4] Keesom W. H. et Dammers B. G. — *Physica*, 1935, **2**, 1080.
[5] Mayence J. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 634.
[6] Roebuck J. R. — *Rev. Sc. Instrum.*, 1943, **14**, 90.
[7] Sutherland G. B. M. M. et Cheng Kai Wu. — *Proc. Roy. Soc.*, 1940, **176**, 491.
[8] Taylor A. H. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1934, **24**, 192.
[9] Thomas H. — *Ann. Physik*, 1940, **28**, 601.
[10] Vodar B., Jardillier Y. et Mayence J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 1493.

LES GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES DE LA PILE DE CHATILLON (1)

Par L. KOWARSKI.

Laboratoire du Fort de Châtillon,
Fontenay-aux-Roses (Seine).

Sommaire. — L'auteur donne les dimensions des éléments de la pile de Châtillon : cuve à eau lourde, barres actives contenant de l'oxyde d'uranium, bloc tubulaire, barres de sécurité, réflecteur, colonne diffusante, réseau, plaques de réglage ainsi que la position des canaux expérimentaux.

Il précise les conditions de démarrage de la réaction en chaîne, le régime actuel de fonctionnement de la pile ainsi que la puissance qu'elle développe.

Il termine en donnant quelques observations sur la réactivité de la pile.

D'après les indications données par le Haut Commissaire à l'Énergie atomique dans sa conférence de presse du 16 décembre 1948, l'opportunité de la divulgation des détails techniques des machines construites par le Commissariat serait considérée dans chaque cas particulier en tenant compte, notamment, de la situation internationale. Un changement notable de cette situation s'est produit en novembre 1950, à la suite de la divulgation d'un grand nombre de détails concernant certaines piles atomiques américaines, anglaises et canadiennes. Les dirigeants scientifiques du Commissariat ont jugé opportun de contribuer à cette documentation internationale en rendant publiques les principales dimensions et grandeurs physiques de la pile de Châtillon.

Les principaux organes de la pile (*fig.* 1; les majuscules entre crochets correspondent aux majuscules entourées d'un cercle sur la figure). —

Cuve à eau lourde [A]. — En aluminium 99,5 pour 100. Épaisseur des parois, 3 mm; fond, 6 mm; diamètre intérieur demandé aux constructeurs, 182 cm (en fait, résultante des nombreuses mesures, 181 cm). Fond très légèrement conique. Hauteur effective près de la paroi, 235,5 cm.

Barres actives [B]. — Manchons tubulaires en aluminium; fond soudé; paroi, 1,6 mm; diamètre intérieur, 66 mm. Matière active (UO_2 fritté en pastilles d'environ 3 cm de hauteur) empilée jusqu'à une hauteur d'environ 180 cm avec une densité effective (répartie sur le volume intérieur total, tous les interstices compris) de 8,3.

Bloc tubulaire [D]. — Boîte en acier aménagée de façon à livrer passage aux barres actives, dont chacune peut être retirée individuellement. Lorsque les barres sont en position, les tubes de passage sont obstrués par des bouchons pleins en acier afin de réduire le rayonnement s'échappant par le haut. Dans le même but, l'espace entre les tubes de passage est rempli de sable baryté. Le bloc est raccordé à la cuve par l'intermédiaire d'une manchette [C] en acier.

Barres de sécurité [E]. — Deux trains indépendants de deux barres chacun. A titre d'expérience deux types différents de barres ont été installés. Dans l'un des deux trains les barres sont constituées par des cylindres en cadmium (diamètre, 4,4 cm; hauteur, 174 cm) protégés par un étui en acier inoxydable. Poids total d'une barre : 12 kg. Dans l'autre train, les cylindres en Cd ont 4,8 mm de diamètre et 50 cm de longueur; poids total avec l'étui lesté de plomb : 7,5 kg (le lestage assure une chute rapide et régulière). En position de marche de la pile, les barres sont maintenues en place (dans le bloc tubulaire) par un mécanisme de suspension [F] à électroaimant; en cas de dépassement d'un certain niveau de puissance fixé à l'avance, et dans certaines autres conditions anormales (telles qu'une panne de secteur), l'aimant est désactivé et les barres descendent dans le milieu actif (position marquée en pointillé). Le mécanisme comporte un léger freinage en fin de chute.

Réflecteur [G]. — En blocs de graphite d'une pureté correspondant à une longueur de diffusion de l'ordre de 45 cm. Section octogonale, anneau circulaire inscrit de 90 cm de largeur. La plupart des blocs sont usinés à 60 × 14 × 14 cm; quelques-uns à 60 × 10,5 × 7,5. L'espace entre la surface intérieure du réflecteur et la paroi de la cuve a la forme approximative d'un anneau cylindrique large de 5 mm.

Colonne diffusante [H]. — S'évasant de 50 × 50 cm

(1) Communication à la *Société française de Physique*, séance du 16 mars 1951.

à l'intérieur jusqu'à 150 × 150 cm à l'extérieur. Blocs de graphite comme ci-dessus. La face extérieure de la colonne est recouverte d'un système de volets [I] en bronze cadmié (2,5 pour 100 de Cd); ces volets sont manipulés à l'aide du palan [J].

Le canal expérimental [K] est plus visible sur la figure 2 (*voir* plus loin). *La canalisation* [L] relie l'atmosphère de la cuve à celle du réservoir de stockage d'eau lourde (non montré sur la figure) de façon à équilibrer la pression d'air. *La ventilation* [M] d'air autour de la cuve, assurée par deux ventilateurs, permet d'évacuer une partie de la chaleur dégagée (de l'ordre de 1 à 2 kW). *Le bloc protecteur en béton* [N] offre une épaisseur protectrice de 150 cm autour des parties non enterrées de la pile (le niveau du sol est indiqué). La figure 1 montre, enfin, le dispositif [P, Q] qui permet de faire passer l'eau lourde de la cuve au réservoir de stockage, et l'emplacement de quelques appareils de mesure (mesure de puissance [O], mesure de niveau de rayonnement dans une région extérieure [R]).

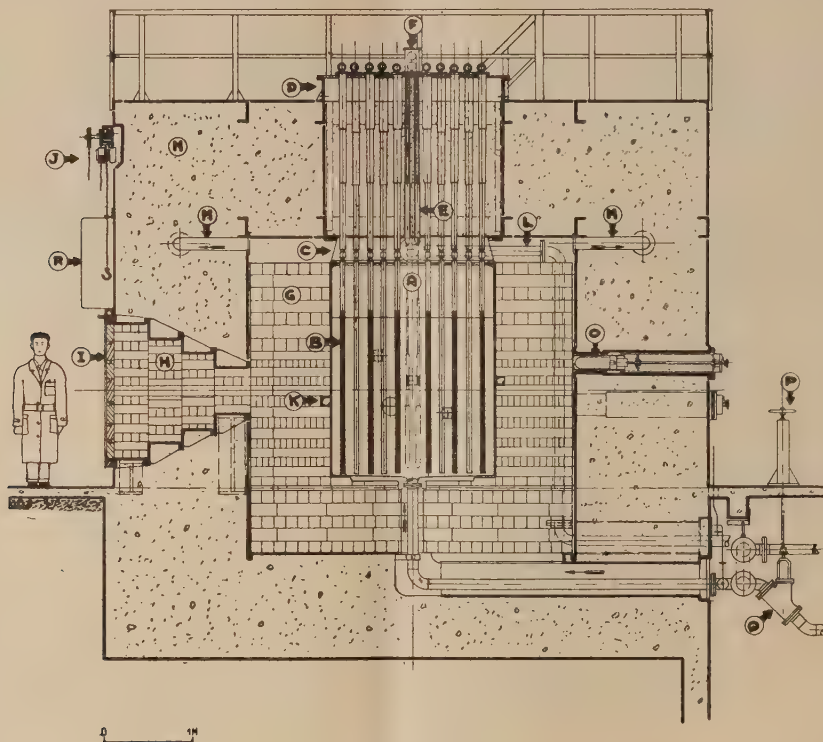


Fig. 1.

[A], Cuve à eau lourde; [B], Barre active; [C], Manchette; [D], Bloc bubulaire; [E], Barre de sécurité; [F], Dispositif de sécurité ; [G], Réflecteur (graphite); [H], Colonne diffusante; [I], Volets de protection; [J], Palan; [K], Canal tangentiel; [L], Équilibre; [M], Ventilation; [N], Protecteur (béton); [O], Chambre d'ionisation; [P], Commande de la vanne de sécurité; [Q], Vanne de sécurité; [R], Chambre de santé.

Réseau, réglage, canaux expérimentaux (*fig.* 2). — *Le réseau* (visible en [A]) est hexagonal à cellules centrées. Distance entre barre suivant le rayon des hexagones, 18,6 cm. La pile contient au maximum 69 barres actives renfermant environ 3,55 t d'UO_2, soit 3,15 t d'élément U. Huit barres, les plus proches de la paroi de la cuve, ont été légèrement décalées, de façon à garder un jeu convenable avec la paroi.

Plaques de réglage [F]. — Se déplacent verticalement dans des nids aménagés dans le réflecteur le long de la paroi de la cuve. Sur quatre nids réservés, deux seulement sont occupés. Chacune des deux plaques est commandée séparément et présente une surface utile en cadmium (épaisseur 0,7 mm, encastrée en acier) de 60 × 30 cm. Course utile le long du segment vertical situé dans une région entre le centre de densité et le niveau de l'eau lourde, de l'ordre de 60 cm. Dans toute cette région, le déplacement de la plaque affecte la réactivité d'une façon sensiblement linéaire.

Un réglage supplémentaire plus fin peut être obtenu en déplaçant une des plaques dans la région (plus basse) où la densité neutronique est plus voisine du maximum.

Canaux expérimentaux. — La figure 2 montre en détail un canal radial [M] qui traverse le réflecteur et (à l'intérieur d'un fourreau en acier) le protecteur en béton. Son axe horizontal est situé approximativement dans le plan dit « médian », c'est-à-dire correspondant au maximum de densité neutronique à l'intérieur de la cuve. Certains détails tels que la glissière en aluminium formant le plancher du canal, et la gaine-support qui raccorde le trajet dans le graphite avec celui dans le béton, sont indiqués sur la figure [C, D]. Deux autres canaux, approximativement radiaux, se trouvent dans des plans situés un peu au-dessus et au-dessous du plan horizontal dit « médian ». La figure 2 montre un de ces canaux en pointillé. Trois autres canaux se trouvent sur la face opposée de la pile, soit six au total.

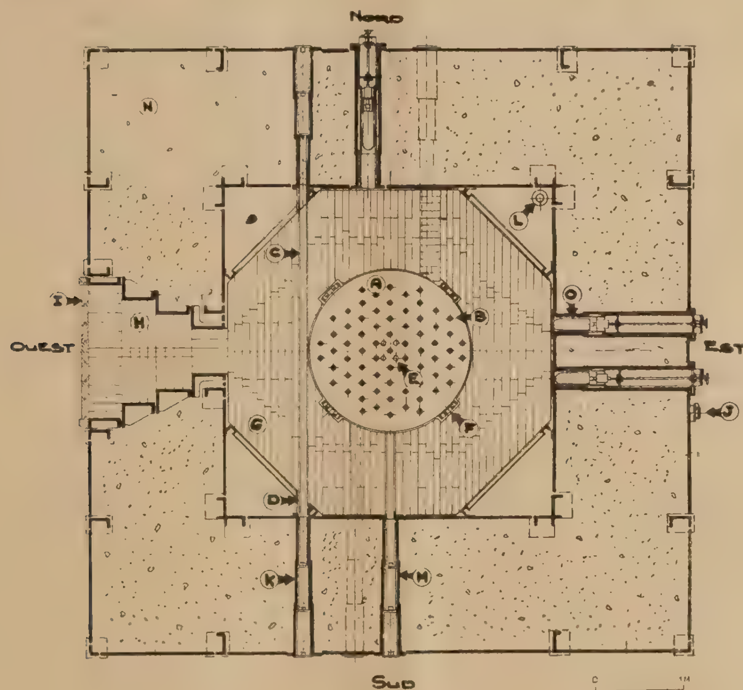


Fig. 2.

[A], Cuve à eau lourde; [B], Barre active; [C], Glissière; [D], Gaine; [E], Barre de sécurité; [F], Plaque de réglage; [G], Réflecteur; [H], Colonne diffusante; [I], Volets de protection; [J], Niveau d;eau lourde' [K], Canal tangentiel; [L], Équilibre; [M], Canal radial; [N], Protecteur (béton); [O], Chambre d'ionisation.

Le plan de la figure 2 renferme également trois logements dans le béton pour chambres d'ionisation (dont une marquée [O] sur la figure) et un canal [K] à deux ouvertures traversant le réflecteur de part en part tangentiellement à la cuve. Un autre canal tangentiel (non indiqué sur la figure) se trouve à l'« Est » de la cuve, à une hauteur d'environ 25 cm au-dessus du plan médian.

Tous les canaux présentent une section utile de 10 × 10 cm.

On voit en [J] l'emplacement de l'indicateur du niveau d'eau lourde dans la cuve.

Démarrage et fonctionnement. — La réaction en chaîne divergente fut observée pour la première fois le 15 décembre 1948; le niveau critique était à environ 177 cm au-dessus du « plan zéro » (ce plan était défini comme passant par les faces inférieures des empilements d'UO_2 dans les barres actives; comme en réalité ces faces présentent de légers décalages en hauteur, il s'agit d'une position moyenne). Ce niveau correspondait à 4,52 t d'eau lourde effectivement comprise dans le volume réagissant. En pratique, il faut ajouter à ce tonnage l'eau lourde retenue dans les tuyauteries et la mince couche comprise entre le « plan zéro » et le fond de la cuve.

On aurait pu obtenir le démarrage avec un tonnage

un peu plus faible en opérant à une température plus basse (*voir* plus loin) et en soignant l'efficacité du réflecteur (en fait, lors de l'expérience de démarrage, tous les canaux expérimentaux étaient vides). Avec des produits plus purs et un réseau se rapprochant davantage de l'optimum (*voir* plus loin), on pourrait probablement produire une réaction divergente, même à 15°, avec 4,0 à 4,2 t de D_2O et 2,5 t d'élément U sous forme de UO_2.

Le régime normal actuel du fonctionnement de la pile comporte des périodes de marche à pleine puissance (nuits, fins de semaine, fêtes) et des journées de travail à puissance variable. La puissance dite pleine est choisie de façon à excéder légèrement la puissance dissipée par la convection naturelle à travers les parois et par la convection dans l'espace entre la cuve et le réflecteur, forcée au moyen de deux petits ventilateurs (*voir* plus haut). A la fin d'une période de marche à pleine puissance, la température du milieu réagissant est plus élevée qu'au début; la chaleur ainsi emmagasinée se dissipe lentement pendant la marche à puissance variable, qui est presque toujours suffisamment faible pour ne pas s'opposer au refroidissement spontané du système. Cette lente oscillation de la température se joue dans l'intervalle d'une dizaine de degrés autour d'une moyenne de l'ordre de 40° C mesurée dans l'eau lourde non loin de la région centrale.

Dans les conditions actuelles d'utilisation, la barre centrale ne contient pas d'uranium; elle constitue un canal creux en aluminium dans lequel on peut notamment faire osciller des échantillons de corps dont on veut étudier l'interaction avec les neutrons lents [1]. L'efficacité du réflecteur est diminuée par la présence de canaux non bouchés et de substances diverses qu'on y introduit aux fins d'irradiation. Dans ces conditions, et compte tenu de la température plus élevée ainsi que de la marge de réactivité allouée pour le réglage, le niveau normal d'eau lourde au-dessus du « plan zéro » se situe aux environs de 195 cm. C'est donc sur une profondeur de 15 cm environ que le milieu deutérié est exempt d'uranium et agit comme un pur réflecteur.

La distribution de la densité neutronique dans les différentes régions intéressant les utilisateurs de la pile a été décrite dans un autre article [2]. Signalons que les puissances indiquées dans l'article en question étaient inexactes; elles étaient calculées à partir des valeurs mesurées de densité neutronique en négligeant la structure fine de cette densité correspondant à la structure réticulaire du milieu réagissant. Un calcul plus détaillé a montré que cette approximation particulièrement peu exacte dans le cas du réseau D_2O-UO_2, en raison du grand volume relatif et de la composition chimique des régions uranifères. Les évaluations précédentes doivent être réduites environ d'une moitié : par exemple, la « pleine puissance », correspondant au centre à un flux de 2 ou 3×10^{10} neutrons thermiques par $cm^2 \times s$, est voisine de 5 kW, et non de 10, comme nous le croyions en 1949. Le même ordre de grandeur est indiqué par certaines évaluations grossières indépendantes, basées notamment sur la mesure directe de la température et sur le dosage du plutonium formé dans les barres.

Pour faire varier la puissance de la pile, on doit pouvoir donner à volonté à son coefficient de reproduction effectif k des valeurs voisines, mais distinctes, de 1. Les valeurs telles que 1,0001 ou 0,9999 sont déjà significativement distinctes. Il est commode d'exprimer $k - 1$ (positif ou négatif) en cent-millièmes (unité sans dimension dite « pour cent mille » ou p. c. m.). k dépend de la position des plaques de réglage, du niveau d'eau lourde et de la température. Une approximation linéaire, assez grossière mais commode en pratique, s'énonce :

$$\underset{\text{pcm}}{\Delta k} = 0{,}5 \underset{\text{mm plaque}}{\Delta p} + 5 \underset{\text{mm niveau}}{\Delta h} - 24 \underset{^\circ\text{C}}{\Delta \theta}.$$

L'unité américaine « inhour », d'après sa définition actuelle, est exactement égale à 2,5 p. c. m.

Observations critiques. — Dans la théorie la plus simple des piles, tout milieu réagissant est caractérisé par une valeur numérique de la constante $\varkappa^2$ (curieusement appelée « le laplacien » dans la littérature de langue anglaise), figurant dans l'équation réagissant la densité neutronique

$$\nabla^2 \rho + \varkappa^2 \rho = 0.$$

Pour une pile donnée, le « laplacien » peut être calculé :

1° *a priori*, à partir de la géométrie et des constantes nucléochimiques des ingrédients;

2° à partir de la valeur observée de la masse critique;

3° à partir de la répartition des densités ρ dans le milieu réagissant.

Dans notre cas spécial le calcul 1° souffre de l'imperfection de nos connaissances quant au rôle joué par l'oxygène, notamment dans la capture par résonance, et le calcul 2° est rendu incertain par la présence du réflecteur dont il est difficile d'évaluer la contribution. Les trois méthodes donnent des résultats compatibles avec la valeur $\varkappa^2 = 6{,}5\ m^{-2}$ avec une marge d'incertitude de l'ordre de 10 pour 100

Nous avons observé que la réactivité de la pile augmente toujours quand on enlève *une* barre active et souvent même quand on enlève *deux* barres non limitrophes. Les mêmes expériences ont montré que la réactivité varie quand une barre est remplacée par une autre d'apparence identique; ceci prouve que la teneur totale en impuretés absorbantes varie

d'une barre à l'autre. Les constructeurs futurs éventuels peuvent donc espérer obtenir des valeurs plus élevées de $\varkappa^2$ à la fois en soignant la pureté de UO_2 et en la répartissant d'une façon plus raréfiée (ce qui conduirait, notamment, à une diminution du rapport en poids $\frac{UO_2}{D_2O}$).

D'autres perfectionnements, difficiles ou impossibles à réaliser après coup, sont suggérés par notre expérience de l'opération de la pile :

— l'évasement de la colonne diffusante devrait être moins prononcé. Avec le profil actuel, la population neutronique à la sortie de la colonne comporte une proportion insuffisante de neutrons filtrés par toute la profondeur de la colonne (*voir* [3]).

— la hauteur de l'uranium dans les barres actives devrait être fixée en tenant compte de la température à laquelle on se propose de maintenir le milieu. Dans notre cas, cette température ne descendant presque jamais au-dessous de 35°, les caractéristiques du milieu pourraient être améliorées en ajoutant 10 cm à la hauteur effective des barres d'U.

Note ajoutée en épreuve. — Six barres représentant les centres des hexagones qui entourent l'hexagone centré du milieu ont été enlevées le 10 avril 1951. Le « laplacien » de la pile, qui ne comporte désormais que 62 barres pleines (et un manchon vide au centre) a accusé une légère amélioration qui a permis de réduire de près de 3 cm la hauteur normale d'eau lourde dans la cuve. Des expériences supplémentaires ont montré que le nombre actuel de barres représente un optimum compte tenu des caractéristiques difficiles à modifier telles que le poids d'une barre ou le pas du réseau.

Je remercie MM. E. Le Meur, A. Ertaud et J. Yvon de m'avoir aidé à rassembler la documentation contenue dans le présent article. D'autres articles, déjà publiés [2, 4] ou sous presse [3], [5], [6], [7] apportent des compléments utiles.

Manuscrit reçu le 5 avril 1951.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Benoist, Kowarski, Netter. — Mesures d'absorption des neutrons thermiques par la modulation d'une pile, à paraître au *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 5, 584-589.
[2] Kowarski. — Quelques caractéristiques de la pile de Châtillon en tant que source de neutrons thermiques, *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, Suppl. III, 70-73.
[3] Ertaud, Beaugé. — Mesure de la température des neutrons dans le réflecteur d'une pile à eau lourde, *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 580-584.
[4] « Atomes », numéro spécial de février 1949.
[5] Ertaud, Raievski, Breton. — Méthode d'oscillation dans la pile, appliquée à la comparaison d'échantillons de graphite, à paraître au *J. Physique Rad.*
[6] Ertaud, Beaugé, Fauquez. — Étude de la répartition de densité de neutrons dans la pile de Châtillon (en préparation).
[7] Ertaud, Beaugé, Fauquez, Vautrey. — Étude expérimentale de la cinétique de la pile de Châtillon, à paraître au *J. Physique Rad.*

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 12, JUILLET-AOUT-SEPTEMBRE 1951, PAGE 735.

REVUE DES LIVRES

Travers (A.), **Notions modernes sur l'atome et la valence** (1 vol. 25 × 16 cm, 204 pages, Vuibert, Paris, 1950, 800 f).

Je ne saurais mieux décrire le but de ce livre qu'en citant l'avertissement de l'auteur lui-même :

« Le présent Ouvrage est une *initiation* et n'a qu'une prétention didactique. Nous avons cherché à rendre service aux chimistes, aux ingénieurs qui s'intéressent aux conceptions modernes sur l'atome et les liaisons atomiques, et à leur permettre de lire avec plus de fruit la littérature chimique actuelle. »

Le livre correspond bien au but que s'est proposé l'auteur. Il est clair et simple et pourra servir de bonne introduction à des Ouvrages plus compliqués, comme par exemple celui du professeur Pauling dont la traduction française a paru il y a quelque temps déjà.

Après une introduction à la théorie électronique de l'atome, l'auteur expose la théorie de la structure des atomes selon les idées de l'ancienne théorie des quanta, en ne donnant que quelques notions sommaires de la Mécanique ondulatoire (cette dernière partie méritait, peut-être, un plus ample développement).

L'auteur expose ensuite la classification périodique des éléments et la détermination des niveaux d'énergie.

Le Chapitre principal de l'Ouvrage expose la théorie de la valence en fonction de la conception électronique de l'atome, où l'on insiste sur la variété des modes de liaison des atomes et sur la difficulté de définir d'une façon générale et adéquate la notion de « valence ».

Le dernier Chapitre est consacré au noyau de l'atome.

Cet Ouvrage rendra des services certains aux étudiants et à tous ceux qui veulent s'initier aux méthodes de la Chimie moderne.

B. Kwal.

Jellinek (K.). **Weltsystem, Weltäther und die Relativitäts theorie-Eine Einführung für experimentelle Naturwissenschaftler** (Système d'Univers, éther d'Univers et la théorie de la relativité. Une introduction pour les expérimentateurs scientifiques) [illegible]

[illegible] d'une manière très simple.

Considérant que les exposés habituels de la théorie de la relativité sont trop abstraits, l'auteur introduit un système [illegible] à propos de la possibilité d'existence de l'éther, un grand nombre d'auteurs, y compris Einstein. Mais, l'usage qu'il en fait, dans le but d'expliquer les soi-disants paradoxes de la théorie de la relativité, nous semble de nature à produire une confusion dans l'esprit du lecteur, au lieu de l'aider à comprendre les fondements et les formules de cette grande théorie.

B. Kwal.

[illegible] **Verständliche Elemente der Wellenmechanik. Eine Einführung für experimentelle Naturwissenschaftler. I. Teil : Photonen, freie Elektronen, einelektronige Atome** (Éléments compréhensibles de mécanique ondulatoire. Une introduction à l'usage des expérimentateurs scientifiques. Première Partie : Photons, électrons libres, atomes mono-électroniques) [illegible] Bâle (Suisse), [illegible]

Cet Ouvrage est du même genre que le précédent, du même auteur, consacré à la théorie de la relativité. Il est très clair et très simple et pourrait être très utile aux débutants. Mais l'auteur tient absolument à trouver une base intuitive à la Physique moderne. Cette base serait la croyance à l'éther d'Univers et à cette fin nous trouvons dans ce livre de nombreuses citations (les mêmes qui se trouvent dans son livre précédent) des auteurs relativistes en faveur de la possibilité de l'existence de l'éther. Cela étant, l'auteur constate que les ondes de probabilité décrivent la [illegible] de traduction des phénomènes de fluctuation.

B. Kwal.

Jacovleff (D.). **Éléments de la théorie des moteurs à combustion interne à régime rapide** (1 vol. 26 × 22 cm, VIII — 31? pages, Desoer, Liège, 194?).

[illegible] l'auteur aux élèves de la Faculté des Sciences appliquées de l'Université de Liège (Sections des Ingénieurs civils Mécaniciens et des Ingénieurs de constructions aéronautiques).

L'intérêt particulier de cet Ouvrage provient de l'effort qu'a fait son auteur pour mettre son enseignement à jour des récents progrès d'une technique en constante évolution.

Ce souci de suivre de près les problèmes à l'ordre du jour [illegible] et l'introduction et il se confirme ensuite pleinement dès [illegible]

Dans le début du livre l'auteur explique clairement pourquoi [illegible] tant à diviser les moteurs en moteurs à explosion et à combustion interne ou en moteur à carburateur et à injection. Il préconise la division des moteurs en deux groupes :

1° ceux qui sont alimentés par le mélange air-combustible;

2° ceux qui sont alimentés par de l'air pur et reçoivent ensuite le combustible par injection directe dans le cylindre.

[illegible] naturellement au choix de l'ordre d'allumage le plus favorable.

[illegible]

A. [illegible]

Kershner (R. B.) et Wilcox (L. R.). **The Anatomy of Mathematics (L'Anatomie des mathématiques)** (1 vol. 23 × 15 cm, XI — 4?6 pages, the Ronald Press Company, New-York, 1950. 6 dollars).

C'est une introduction à la méthode axiomatique qui, comme telle, peut être très utile aux étudiants en [illegible] mathématiques, des matériaux primitifs des [illegible]

[illegible]

B. Kwal.

[illegible] **Contribution à l'étude des réactions mutuelles des cristaux dans la déformation des métaux polycristallins** (1 vol. 27 × 18 cm, ?? pages, *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*, fasc. n° 240, Paris, 1950, ?00 f).

Pour chercher à expliquer le comportement des [illegible]

si l'on opère dans ces conditions on ne peut obtenir que [illegible] statistiques sur les déformations individuelles subies par les cristaux mais ces renseignements ne permettent pas de résoudre le problème de l'éclaircissement du mécanisme interne de rupture et de l'écrouissage [illegible]

[illegible]

1° Étude du Mécanisme de la formation des joints.

2° Nature des joints.

3° Réactions mutuelles des joints et des cristaux.

4° Passage à la dimension des cristaux des métaux ouvrés.

5° Incidences sur les normes d'interprétation des diagrammes de rayons X.

L'auteur a dû se limiter ici à l'étude des réactions mutuelles [illegible]

[illegible] davantage les moyens de prospection offerts par la diffraction des rayons X pour apprécier les modifications apportées par la présence de joints aux déformations des [illegible] et d'entreprendre une étude systématique de la distribution des déformations créées par ces joints.

Le métal étudié a été l'aluminium commercial à cause de sa cristallisation généralement sans mâcles, mais également à cause de son pouvoir diffractant élevé pour les rayons X et de sa grande transparence pour ces rayons.

Les études ont porté sur des cristaux uniques, obtenus par la méthode classique de l'allongement critique de Carpentier et Elam, ayant l'épaisseur de toute la tôle, cristaux plats dont les déformations ne sont gênées (dans le cas de plusieurs cristaux associés) que suivant leurs petites faces d'extrémités.

L'auteur s'est attaché surtout à l'étude du mode de déformation de la distribution des distorsions et des allongements en opérant par traction sur un cristal unique, puis par traction sur un bicristal avec frontière normale à la direction de traction et enfin par traction sur un tricristal à frontières à peu près transversales.

[illegible]

De ces essais l'auteur arrive à la conclusion que lorsque [illegible] du cristal, l'examen direct et l'examen aux [illegible]

Pour le reste de l'allongement jusqu'à la rupture, le phénomène de la fragmentation des cristaux joue le rôle principal.

Ce travail constitue donc le début de recherches d'un grand intérêt tant pour les physiciens que pour les techniciens.

A. Langevin.

Kirrmann (A.), **Chimie organique. I. Généralités. II. Fonctions simples. III. Fonctions complexes** (3 vol. 16 × 11 cm, 220, 195 et 180 pages, A. Colin, Paris, 1947 et 1950, 100 et 180 f).

Avec la parution du troisième tome, nous possédons un ensemble qui nous permet de dégager plus exactement l'esprit dans lequel le professeur Kirrmann a écrit cet Ouvrage.

La lecture de ces trois volumes me rappela des paroles encourageantes de deux de mes maîtres, les professeurs Haller et Blaise : me désolant peu de temps après la fin de mes études de l'oubli de certaines réactions de Chimie organique, ils me dirent « la Chimie organique, on l'oublie et l'on se la remémore toute sa vie ».

J'ai constaté par la suite l'exactitude de ces paroles et une fois de plus je me suis « remémoré » la Chimie organique en lisant cet Ouvrage; mais cette fois j'ai eu une impression toute nouvelle, celle d'une œuvre répondant plus aux conceptions modernes d'exposition.

En effet, l'auteur, astreint qu'il était, de décrire en un cadre étroit (3 volumes) une discipline aussi vaste a essayé de s'élever au-dessus d'une forme simplement descriptive et il a recherché des relations entre les faits, s'efforçant d'en dégager des lois.

S'il a été audacieux en traitant strictement dans le premier volume la Chimie générale organique, lui consacrant ainsi une importance plus grande que l'on a coutume de le faire dans les traités habituels, il a pleinement réussi.

Son exposé de la théorie électronique et quantique, de la valence, sa théorie des réactions organiques, les transpositions intramoléculaires sont autant de Chapitres résumant les connaissances actuelles avec une grande autorité et beaucoup de clarté.

Dans le Tome II, l'étude des fonctions simples que l'auteur qualifie lui-même de « grammaire de la Chimie organique », est abordée surtout sous l'aspect d'un exposé expérimental.

Il décrit de préférence les propriétés fonctionnelles résumant ou laissant dans l'ombre la monographie d'exemples particuliers.

Dans le Tome III, allant logiquement du simple au compliqué, l'étude des fonctions complexes est abordée toujours dans le même esprit que le tome précédent.

L'auteur n'étudie en général que les dérivés complexes avec deux fonctions. Cependant n'ont pas été exclus certains corps comme les sucres simples par exemple.

La classification utilisée est très systématiques : à chaque fonction simple étudiée dans le Tome II considérée comme première fonction on en associe une seconde qui est la même puis tout à tour chacune des autres prises dans le même ordre.

En résumé, le traité de Chimie organique de M. A. Kirrmann constitue un heureux complément aux différents traités de Chimie parus dans la collection Armand Colin.

H. Perperot.

Reis (T.), **Le microscope électronique et ses applications** (1 vol. 19 × 12 cm, 202 pages, Presses universitaires, Paris, 1951, 500 f).

L'Ouvrage de M. Reis fait partie de la collection *La* [illegible] paru les livres de très haute tenue scientifique comme les *Rayons cosmiques* de M. P. Auger, *De la stratosphère à l'ionosphère* [illegible]

peu satisfaisants. En particulier, les deux pages (p. 26 et 27), consacrées à la nature ondulatoire du rayonnement électronique sont parsemées d'incorrections flagrantes.

Quelques pages plus loin, nous apprenons qu'une dispersion inélastique se fait sans perte notable d'énergie tandis qu'une dispersion élastique avec perte d'énergie !

L'auteur décrit avec minutie les éléments constitutifs des Micoscopes électroniques et ce Chapitre pourra certainement intéresser les techniciens. Le Chapitre consacré aux appareils commerciaux nous fait l'impression d'extraits de catalogues. La partie la plus intéressante de ce livre nous paraît être celle des applications. On y trouvera un exposé très substantiel des applications des plus diverses et des plus inattendues, qui montrent que la Microscopie électronique est devenue une des branches les plus vivantes de la technique moderne. B. Kwal.

Massey (H. S. W.), **Negative Ions (Ions négatifs)** (1 vol. 22 × 14 cm, 136 pages, Cambridge University Press 1950, 12 sh 6 p).

La première édition de cette monographie, consacrée uniquement à l'étude des ions simples, a paru en 1937. La nouvelle édition se distingue surtout par les modifications que l'auteur a apportées à la rédaction du dernier Chapitre, consacré aux ions négatifs dans la décharge luminescente et dans les atmosphères de la Terre, du Soleil et des Étoiles. Ce Chapitre a subi, tout naturellement, les contre-coups des progrès importants qui ont été réalisés récemment dans tous ces domaines.

Les autres Chapitres sont consacrés : 1° aux ions négatifs atomiques; 2° aux ions négatifs moléculaires; 3° au mode de formation des ions négatifs et 4° à la disparition des ions négatifs par le détachement des électrons.

Le lecteur français connaît certainement les nombreux et beaux travaux théoriques que le Professeur Massey consacra aux applications de la Mécanique ondulatoire, ainsi que l'Ouvrage célèbre qu'il composa en collaboration avec le Professeur Mott sur la théorie des Collisions atomiques, Ouvrage qui a été analysé dans ces colonnes.

En rédigeant la monographie, consacrée aux ions négatifs, l'auteur a réussi un véritable tour de force, en présentant dans un Volume aux dimensions très restreintes, toutes les connaissances essentielles qui se rapportent au sujet traité, tout en évitant l'écueil de la lourdeur, qui accompagne souvent la condensation sans un faible volume d'un trop grand nombre de faits. De ce point de vue, le livre du Professeur Massey, constitue un véritable chef-d'œuvre et l'on ne saurait assez de féliciter l'auteur de savoir à la fois distinguer les arbres et d'embrasser d'un seul regard la forêt entière ! B. Kwal.

Noge (J.), **Les hyperfréquences, applications aux télécommunications et au radar, tubes et appareils de mesure** (1 vol. 25 × 16,5, 317 pages, Eyrolles, Paris, 1951, 1980 f).

Cet Ouvrage complète celui de M. Rigal publié dans la même collection et lui fait suite. Il rendra de très grands services aux techniciens et praticiens des hyperfréquences et fera faire un pas en avant dans l'enseignement, en France, de cette branche de la Physique. L'auteur rappelle d'abord de façon brève mais très claire, les équations fondamentales de l'électromagnétisme, il aborde ensuite l'étude des tubes utilisés aux hyperfréquences : lampes-phare, triodes à grille positive, klystron, magnétron. Un chapitre est consacré au très important problème des mesures aux hyperfréquences (mesures de fréquence, de puissance, de champ, mesures sur les circuits et les récepteurs). La fin du volume traite des applications des ondes ultracourtes : câbles hertziens et radar.

Ce livre est rédigé de façon très claire, comprend de nombreuses photographies et dessins, les lecteurs y trouveront également des données pratiques de grand intérêt (caractéristiques de klystrons et magnétrons) et une sérieuse bibliographie tant française qu'étrangère. J. Combrisson.

Dourgnon (J.) et Kowaliski (P.), **La reproduction des couleurs** (1 vol. 18 × 19 cm, 128 pages, Presses universitaires, Collection « Que Sais-je ? », Paris, 1951).

Cet ouvrage de la collection « Que Sais-je ? » fait le point sur la question de la reproduction des couleurs, question complexe qui a reçu plusieurs solutions et qui garde tout son intérêt (pour la télévision notamment).

Après avoir rappelé les principes de base : origine de la couleur, combinaisons, mélanges et principes de reproduction de la couleur, l'auteur passe en revue les divers procédés de reproduction : sélection trichrome, synthèse trichrome, synthèse additive, synthèse soustractive. Il traite enfin de la question de la correction par masques et envisage les procédés d'avenir.

Le volume se termine par un tableau synoptique des divers procédés et par une bibliographie.

J. Combrisson.

Genaud (P.), **La protection contre les radioéléments** (1 vol. 14 × 22 cm, viii + 88 pages, Dunod, Paris, 1951, 580 f).

Cet Ouvrage, qui s'adresse à tous ceux, et ils sont de plus en plus nombreux, qui sont exposés aux radiations, à ceux qui sont chargés de la protection du personnel des laboratoires de radioactivité, services de radiologie, de curiethérapie, etc. et enfin à tous ceux qui auront la charge de protéger la population contre les effets d'explosions atomiques, intéressera de nombreuses personnes. Il est rédigé de façon claire, contient de nombreuses photographies et des données numériques qui seront utiles à beaucoup de spécialistes.

L'auteur traite d'abord du danger des radiations, de leurs effets biologiques et de la question des doses de tolérance. Il envisage ensuite les mesures de protection, étudie quelle doit être la disposition générale du laboratoire, l'évacuation des matières résiduelles, la décontamination, les appareils de contrôle sanitaire et la surveillance médicale.

J. Combrisson.

Delbord (Y.), **Les normes de télévision** (1 vol. 21 × 30 cm, 38 pages, Éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1950, 240 f).

Après les multiples discussions et de nombreux articles — souvent erronés — sur la question des différentes normes de télévision, l'auteur fait le point de cette question. Après un rappel historique de l'évolution des normes, il rappelle quelle est l'importance relative de celles-ci, indique les divergences internationales à leur sujet et surtout les raisons de ces divergences détaillant les questions relatives au nombre de lignes, sens de modulation, type de modulation du son, fréquence d'analyse verticale, position relative des fréquences porteuses du son et de la vision. Enfin, l'auteur indique le point de vue français sur ces questions, les raisons du choix français et les critiques qu'on peut y faire, il termine par un souhait que ces normes françaises soient adoptées et utilisées dans les pays voisins. J. Combrisson.

Candler (C.), **Modern interferometers (Interféromètres modernes)** (1 vol. 22 × 14,5 cm, 502 pages, Hilger and Walts Ltd, Londres, 1951, 57 sh 6 d).

Cet Ouvrage anglais rendra de nombreux services à toutes les personnes qui travaillent sur des problèmes d'interférométrie. Ce livre est le premier, à notre connaissance, qui traite entièrement et exclusivement de la question des interféromètres. Ce sont des appareils utilisés de plus en plus dans l'industrie, d'un emploi courant en Astronomie et que l'on rencontre dans tout laboratoire étudiant les structures hyperfines, le spin nucléaire, le moment magnétique et le moment électrique quadripolaire. En médecine également ils sont utilisés pour des mesures de changement d'indice de réfraction de liquide ou de gaz. Ce volume, très bien imprimé et illustré, qui contient une très importante bibliographie — notamment d'articles russes — sera très utile à de nombreux travailleurs de laboratoire. J. Combrisson.

LETTRES AUX ÉDITEURS

UN DISPOSITIF ÉLECTRONIQUE POUR L'ÉTUDE DE RADIOACTIVITÉS A VIE BRÈVE

Par G. VENDRYES et H. SAVINELLI,
Laboratoire de Synthèse atomique.

Le dispositif dont nous donnons ici la description a été conçu en vue de l'étude de radioactivités à vie brève, de l'ordre du dixième de seconde, obtenues au moyen du générateur Greinacher de 900 kV du Laboratoire de Synthèse atomique. La décroissance de ces activités étant trop rapide pour qu'on puisse les transporter et les observer loin du générateur, leur étude se fait à l'emplacement même où le bombardement du faisceau d'ions les a formées, au moyen de détecteurs placés à proximité immédiate de la cible. Pour éviter d'enregistrer les rayonnements parasites émis en grande abondance au cours même de l'irradiation, il est alors nécessaire de prévoir :

1° l'interruption par intermittences de l'irradiation de la cible;

2° l'arrêt des comptages pendant les irradiations.

La commande de ces deux opérations s'effectue à partir de deux signaux S_1 et S_2 dont la tension varie périodiquement au cours du temps selon la figure 1. Avec deux tels signaux, emboîtés l'un dans l'autre, on s'assure que les intervalles de bombardement (de t_{2n} à t_{2n+1}) et de comptage (de θ_{2n-1} à θ_{2n}) seront effectivement séparés et ne viendront jamais à empiéter les uns sur les autres. Par raison de simplicité, nous avons utilisé un signal sinusoïdal à 50 p pour engendrer S_1 et S_2. A la sortie des deux étages amplificateurs et écréteurs (*fig.* 2), le signal sinusoïdal injecté est transformé en un signal en créneaux sensiblement rectangulaire (le temps de montée des fronts est inférieur au trentième de la durée des paliers), d'amplitude environ 30 V. En agissant sur la polarisation de la première EF 42, on déplace sur le signal sinusoïdal la mince bande qui sera amplifiée pour donner les fronts raides du signal de sortie, et profitant de la pente de la sinusoïde, on modifie la largeur des créneaux, qui reste toutefois voisine de 1/100e de seconde. Avec deux amplificateurs analogues, alimentés par un même signal sinusoïdal et polarisés en deux points différents, on réalise deux signaux S_1 et S_2 emboîtés.

Le bombardement intermittent recherché s'obtient grâce à un déflecteur électrostatique auquel est appliquée une différence de potentiel variable selon la figure 3, qui permet de diriger le faisceau d'ions sur la cible ou loin d'elle. La même figure donne le schéma de réalisation de ce potentiel au moyen du signal S_1 préalablement amplifié.

Le filtrage des impulsions s'opère d'autre part dans un amplificateur spécial (*fig.* 4) placé immédiatement avant le dispositif de comptage. Pendant les crêtes positives du signal S_2 la triode n° 3 conduit et shunte la résistance de plaque de la triode amplificatrice n° 1;

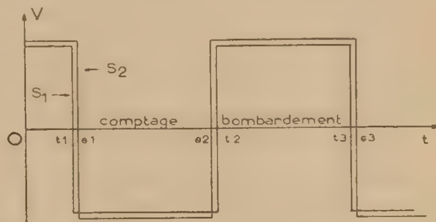


Fig. 1.

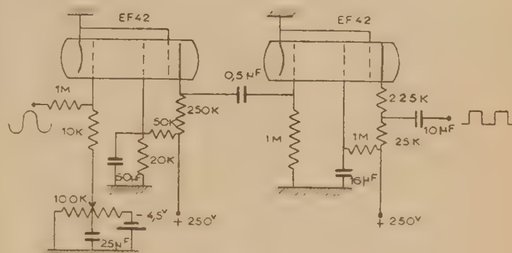


Fig. 2.

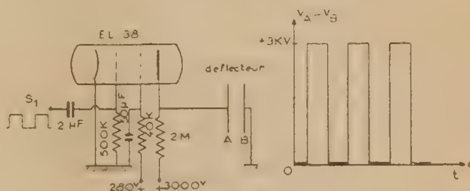


Fig. 3.

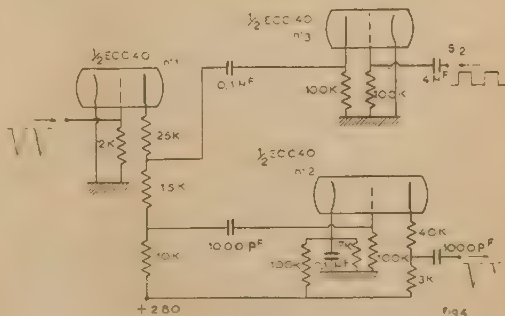


Fig. 4.

au contraire, pendant les crêtes négatives, elle constitue une grande impédance en parallèle. En montant

la triode n° 2 en discriminatrice à seuil, on obtient facilement en sortie un rapport 4 entre les amplitudes des impulsions qui passent pendant les temps d'« ouverture » et de « fermeture »; il est alors évident qu'on peut n'enregistrer que les plus grandes réalisant ainsi le comptage intermittent désiré. L'amplificateur de la figure 4 est réalisé en autant d'exemplaires qu'il y a de canaux d'impulsions.

Un montage construit sur ces bases fonctionne depuis déjà plusieurs mois au Laboratoire de façon entièrement satisfaisante.

Manuscrit reçu le 21 juin 1951.

SUR UNE LENTILLE ÉLECTROSTATIQUE INDÉPENDANTE D'ASTIGMATISME ELLIPTIQUE MINIMUM

Par M. Édouard Regenstreif,
Laboratoire de Radioélectricité de l'E. N. S.

Une théorie établie précédemment [1] montre que, seules les trajectoires situées dans les plans de symétrie possèdent des intersections avec l'axe de la lentille. Il en résulte que les éléments cardinaux classiques pourront être définis dans ces plans seulement, que nous appellerons ZOX et ZOY.

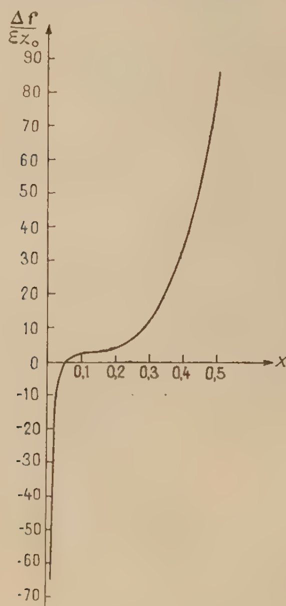


Fig. 1.

Le calcul de la distance focale fournit alors

$$\frac{1}{f_X} = \frac{\beta}{\lambda_X \sqrt{2}} (\mathrm{ch}^2 \beta_0 + \lambda_X^2 \,\mathrm{sh}^2 \beta_0) \sin 2(\alpha_{0X} - \gamma_{0X}), \quad (1)$$

$$\frac{1}{f_Y} = \frac{\beta}{\lambda_Y \sqrt{2}} (\mathrm{ch}^2 \beta_0 + \lambda_Y^2 \,\mathrm{sh}^2 \beta_0) \sin 2(\alpha_{0Y} - \gamma_{0Y}). \quad (2)$$

La différence $\Delta f = f_x - f_y$ est calculable en fonction de la structure de la lentille ronde et du paramètre de perturbation ε. On trouve

$$\Delta f = \frac{\beta f^2 \,\mathrm{ch}\,\beta_0}{\lambda \sqrt{2} \cos^2 \gamma_0} [(2\alpha_0 + \sin 2\gamma_0) \cos 2(\alpha_0 - \gamma_0) + \cos 2\gamma_0 \sin 2(\alpha_0 - \gamma_0)]\varepsilon + \text{termes en } \varepsilon^2. \quad (3)$$

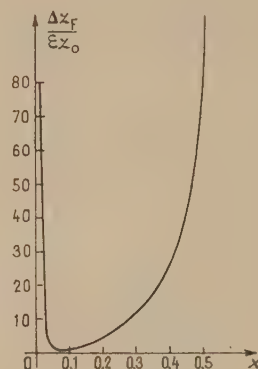


Fig. 2.

La figure 1 montre la variation de $\frac{\Delta f}{\varepsilon Z_0}$ en fonction du paramètre x caractérisant la lentille non perturbée. Δf est nul pour

$$\mathrm{tg}\, 2(\alpha_0 - \gamma_0) = -\frac{2\alpha_0 - \sin 2\gamma_0}{\cos 2\gamma_0}, \quad (4)$$

soit $\simeq 0{,}058$: c'est précisément la valeur qui rend minimum la distance focale de la lentille ronde [2].

L'égalité $\Delta f = 0$ ne permet pas de conclure à la nullité des aberrations d'ellipticité. Il est nécessaire à cet effet de calculer la différence des abscisses des foyers dans les deux plans de symétrie. On trouve

$$\Delta Z_F = Z_{FX} - Z_{FY} = \frac{\sqrt{E}}{2\lambda} \left\{ f \left[(2F + 1) \sin 2(\alpha_0 + \delta_0) - \left(2\alpha_0 + \frac{\lambda^2 + 1}{\lambda^2 - 1} \frac{\sin 4\delta_0}{2} \right) \times \cos 2(\alpha_0 + \delta_0) + \Delta f \right] \right\} \varepsilon + \text{termes en } \varepsilon^2, \quad (5)$$

avec

$$\left. \begin{aligned} E &= 4\lambda^2 + (\lambda^2 + 1)^2 \,\mathrm{sh}^2 2\beta_0, \\ F &= \frac{\lambda^2}{E} [2 + (\lambda^2 + 1) \,\mathrm{sh}^2 2\beta_0], \\ \mathrm{tg}\, 2\delta_0 &= \frac{2\lambda}{\lambda^2 - 1} \frac{1}{\mathrm{th}\, 2\beta_0}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

La quantité ΔZ_F dénommée aberration elliptique longitudinale est partout finie et positive (*fig.* 2), mais passe par un minimum au voisinage de $x = 0{,}058$; c'est justement la valeur de x qui rend minimum la distance focale de la lentille et la plupart de ses aberrations y deviennent minima.

Les calculs précédents montrent ainsi que l'aberration introduite par l'ellipticité ε est de la forme $\Delta Z_F = \varepsilon_x h(x)$ où $h(x)$ ne dépend que de la lentille ronde et peut être calculée numériquement. Pour

réduire l'astigmatisme de la lentille, on pourra donc agir soit sur ε, en perfectionnant la réalisation mécanique de la lentille, soit sur $h(x)$, en plaçant le point de fonctionnement dans la région optimum.

[1] Regenstreif E. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1918.
[2] Regenstreif E. — *Ann. Radioélectr.*, janv. 1951, n° 23, 51-83.

Manuscrit reçu le 7 juin 1951.

SUR QUELQUES FORMULES D'OPTIQUE ÉLECTRONIQUE

Par M. Bernard,
Laboratoire de Radioélectricité de l'E. N. S.

Il existe en optique de verre un nombre important de formules désuètes qui prennent une signification intéressante lorsqu'on les étend aux systèmes à réfraction continue qui constituent les lentilles électroniques.

C'est le cas de la très ancienne formule de Cotes [1] qui donne la distance focale d'un système centré. On pose :

$e_{i,i+1}$, distance de deux dioptres consécutifs i et $i+1$;
$n_{i,i+1}$, indice de la substance située entre les dioptres i et $i+1$;
r_i, rayon de courbure du dioptre i;
$n - f$, indice et distance focale objet;
$n' - f'$, indice et distance focale image.

$$\varepsilon_{i,i+1} = \frac{e_{i,i+1}}{n_{i,i+1}}, \qquad \rho_i = \frac{n_{i-1,i} - n_{i,i+1}}{r_i},$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{i,i+1} + \varepsilon_{i+1,i+2} + \ldots + \varepsilon_{j-1,j}.$$

Et l'on obtient :

$$c = -\frac{n}{f} = \frac{n'}{f'} = \sum_i \rho_i - \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j \varepsilon_{ij} + \ldots.$$

On transposera cette formule à la réfraction continue en prenant comme d'habitude $n = \sqrt{V}$ et en assimilant les dioptres aux surfaces équipotentielles. On a alors

$$e_{i,i+1} = \mathrm{d}z, \qquad r_i = \frac{2V'}{V''}, \qquad \rho_i = \frac{V''\,\mathrm{d}z}{4\sqrt{V}}$$

$$\varepsilon_{i,i+1} = \frac{\mathrm{d}z}{\sqrt{V}}, \qquad \varepsilon_{ij} = \int_{z_i}^{z_j} \frac{\mathrm{d}z}{\sqrt{V}}$$

et la distance focale d'un système électronique s'écrira

$$c = -\frac{\sqrt{V_0}}{f_0} = \frac{\sqrt{V_1}}{f_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V''}{4\sqrt{V}}\,\mathrm{d}z - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V''}{4\sqrt{V}} \int_{-\infty}^{z_j} \frac{V''}{4\sqrt{V}} \left(\int_{z_i}^{z_j} \frac{\mathrm{d}z}{\sqrt{V}} \right) \mathrm{d}z_i\,\mathrm{d}z_j + \ldots,$$

le premier terme a de suite une forme simple, le second se modifie en changeant l'ordre d'intégration

$$c = -\frac{\sqrt{V_0}}{f_0} = \frac{\sqrt{V_1}}{f_1} = \frac{1}{4}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V''}{\sqrt{V}}\,\mathrm{d}z - \frac{1}{16}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V''}{\sqrt{V}} \int_{-\infty}^{z} \frac{1}{\sqrt{V}} \int_{-\infty}^{z} \frac{V''}{\sqrt{V}}\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z + \ldots.$$

De la même façon, on obtiendra une formule pour l'interstice d'un système centré. Des formules contemporaines de celles de Cotes peuvent s'écrire avec les mêmes notations

$$I = \frac{1}{c}\left\{ \sum_i \rho_i (e - n\varepsilon_{1i} - n'\varepsilon_{ip}) - \sum_i \sum_j \rho_i \rho_j \varepsilon_{ij} (e - n\varepsilon_{1i} - n'\varepsilon_{jp}) + \ldots \right\},$$

c étant l'expression calculée plus haut, e l'épaisseur totale du système et p le numéro d'ordre du dernier dioptre. En passant à l'optique électronique, on obtient

$$e - n\varepsilon_{1i} - n'\varepsilon_{jp} = \int_{-\infty}^{z_i} \left(1 - \sqrt{\frac{V_0}{V}}\right) \mathrm{d}z + \int_{z_j}^{-\infty} \left(1 - \sqrt{\frac{V_1}{V}}\right) \mathrm{d}z,$$

cette intégrale convergera pour des champs usuels où le potentiel axial V atteint sa valeur asymptotique assez rapidement, par exemple comme $\frac{1}{z^2}$, ce qui est un cas fréquent.

Nous poserons :

$$F(u, v) = \int_{-\infty}^{u} \left(1 - \sqrt{\frac{V_0}{V}}\right) \mathrm{d}z + \int_{v}^{+\infty} \left(1 - \sqrt{\frac{V_1}{V}}\right) \mathrm{d}z$$

et nous serons conduits à la formule

$$I = \frac{1}{c}\left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V''}{4\sqrt{V}} F(z, z)\,\mathrm{d}z - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V''}{4\sqrt{V}} \int_{-\infty}^{z_j} \frac{V''}{4\sqrt{V}} \times \left(F(z_i z_j) \int_{z_i}^{z_j} \frac{\mathrm{d}z}{\sqrt{V}} \right) \mathrm{d}z_i\,\mathrm{d}z_j + \ldots \right\};$$

en changeant l'ordre d'intégration dans le deuxième terme on arrive à la formule définitive

$$I = \frac{1}{c}\left\{ \frac{1}{4}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V''}{\sqrt{V}} F(z, z)\,\mathrm{d}z - \frac{1}{16}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V''}{\sqrt{V}} \int_{-\infty}^{z_1} \frac{1}{\sqrt{V}} \times \int_{-\infty}^{z_2} \frac{V''}{\sqrt{V}} F(z_1, z_2)\,\mathrm{d}z\,\mathrm{d}z_2\,\mathrm{d}z_1 + \ldots \right\}.$$

En se bornant au premier terme, dans le cas où les potentiels des espaces objet et image sont égaux (c'est le cas de la lentille à trois diaphragmes), on a une formule très simple :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - \sqrt{\frac{V_0}{V}} \right) dz.$$

On retrouve ainsi certaines des formules démontrées par Scherzer [2] en intégrant l'équation de Gauss par approximations successives. Une intégration par parties des formules précédentes permet d'ailleurs de chasser la dérivée seconde du potentiel et de rendre le résultat plus commodément utilisable.

La convergence des intégrales ne soulève pas de difficultés dans les lentilles usuelles où V'' devient très rapidement négligeable, ainsi d'ailleurs que V' lorsque z augmente.

La précision de ces formules est meilleure qu'on ne le supposerait au premier abord; si l'emploi d'un seul terme entraîne une erreur qui peut atteindre 50 pour 100, des calculs précis faits par Goddard [3] en utilisant deux termes conduisent à des valeurs qui ne diffèrent des mesures expérimentales que de 2 ou 3 pour 100.

[1] Bouasse. — *Optique et Photométrie dites Géométriques*, Paris, Delagrave, 1947, p. 301.
[2] Scherzer O. et Johannson H. — *Z. Physik*, 1933, **80**, 183.
[3] Goddard L. S. — *Proc. phys. Soc.*, London, 1944, **61**, 372-396.

Manuscrit reçu le 7 juin 1951.

PRESSION DE RADIATION EN ÉLECTRODYNAMIQUE NON LINÉAIRE

Par Bernard Kwal,
Institut Henri Poincaré.

Kwal et Solomon ont étudié les modifications subies par la loi de Stefan-Boltzmann en électrodynamique non linéaire d'une manière générale [2] et en électrodynamique de Born et Infeld, en particulier [1]. Dans ce dernier cas, la théorie conduit à l'existence d'une température limite de l'ordre de $1,5.10^9$ degrés $\left(\approx \frac{mc^2}{3k}\right)$, où l'entropie du rayonnement devient infinie. Ce résultat tient essentiellement au fait que la relation $p = \frac{1}{3}u$, caractéristique de l'électrodynamique de Maxwell, ne se retrouve pas en électrodynamique non linéaire, où la trace du tenseur de Maxwell n'est pas nulle, car on a, en général,

$$3p - u = \langle \text{trace du tenseur de Maxwell} \rangle.$$

D'une manière plus précise, si $\mathcal{L}$ est la densité du Lagrangien, on trouve

$$p = \left\langle -\mathcal{L} + \frac{1}{3}\left(2B\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} + E\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial E}\right)\right\rangle,$$

$$u + p = \left\langle \frac{2}{3}(HB + DE) \right\rangle$$

et il n'existe pas de relation simple entre p et u, comme cela se présente également en théorie des solides.

Dans la théorie de Born et Infeld, si l'on néglige les termes de l'ordre inférieur à $\frac{1}{b^2}$, on a alors, d'une manière approchée

$$u \approx b^2 \left[\sqrt{1 + \frac{1}{b_2}(D^2 + B^2)} - 1 \right],$$

ce qui permet de trouver une relation simple

$$p \approx \frac{u}{3} \frac{1 - \frac{4\pi}{b^2}u}{1 + \frac{4\pi}{b^2}u}$$

entre p et u et d'étudier ainsi les modifications de la loi de Stefan-Boltzmann lorsque la densité d'énergie atteint les valeurs de l'ordre de b^2.

[1] *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, 933.
[2] *J. Phys. Rad.*, 1938, **9**, 205.

Manuscrit reçu le 12 juin 1951.

SUR UN NOUVEAU DISPOSITIF D'ÉTUDE DES RÉACTIONS NUCLÉAIRES

Par Mlle M. Ader et MM. J. Amoignon, J. Debiesse, T. Kahan et J. Le Run,
Laboratoire de Physique atomique et moléculaire, Collège de France.

Nous avons été amenés, au cours de nos recherches sur la diffusion et la transmutation par rayons α [1], à mettre au point, en plus d'une méthode avec compteurs à scintillations, une technique par plaques photographiques permettant d'enregistrer la diffusion totale et simultanée de toutes les particules susceptibles d'impressionner les plaques photographiques.

Description de l'appareil (*fig.* 1 et 2). — Il se compose essentiellement d'un « anneau », pièce en acier inoxydable présentant tout autour de sa face interne des méplats où prennent place des plaques photographiques de dimensions convenables disposées sur ces méplats. La source de P_0 canalisée se trouve en S. Le diffuseur est interchangeable et placé au centre de l'ensemble en D.

Un tel dispositif permet l'exploration totale et simultanée dans un angle de 360° dans un plan, et de recueillir ainsi les corpuscules diffusés dans tous les sens. On obtient donc, d'un seul coup, la distribution angulaire et énergétique de particules de transmutation, et ce, simultanément et intégralement dans toutes les directions.

Tout ce dispositif peut être placé soit dans une chambre à vide, soit dans tout autre milieu.

Les premiers résultats obtenus et la simplicité de cette technique d'exploration intégrale et simul-

[1] Les résultats de ces recherches seront publiés ultérieurement.

tanée dans tous les azimuts nous paraissent suffisamment intéressants pour être signalés aux chercheurs.

D'autres données ainsi que des enregistrements photographiques feront l'objet d'un Mémoire à paraître dans le *Journal de Physique*.

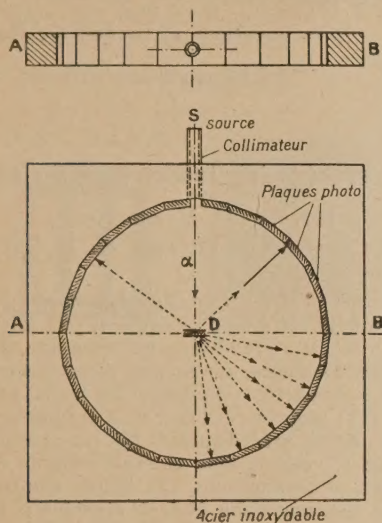


Fig. 1.

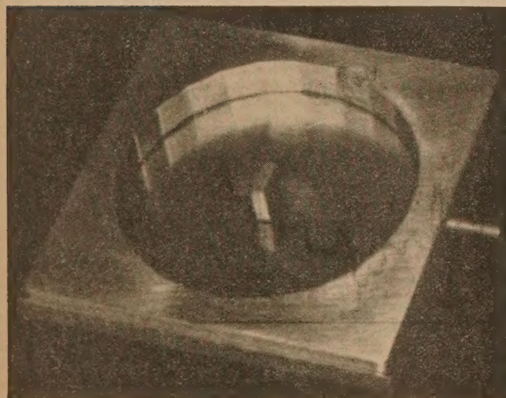


Fig. 2.

A PROPOS D'UNE PUBLICATION DE M. SOMMERIA

Par CH. CASSIGNOL,
Commissariat à l'Énergie atomique.

Dans le numéro d'avril 1951 du *Journal de Physique et le Radium*, page 563, M. Sommeria décrit, sous le titre : « Un nouveau principe de sources d'ions à grande intensité », une source dérivant du type classique Heil-von Ardenne, conçue avec une géométrie permettant l'extraction annulaire.

Je complète les références bibliographiques de son article par une publication que j'ai faite l'année dernière (Principle of an Ion Source for Intense Beams, *Nature*, 1950, 166, 233), dans laquelle a été décrit le principe de l'extraction annulaire, associé à un système de production des ions comportant également un filament chauffé et un champ magnétique auxiliaire.

Je pense que le problème de production des ions est d'importance secondaire et que le procédé doit être choisi en fonction de l'utilisation qui peut revêtir différentes formes. Je pense aussi que, dans le cas d'une décharge en présence d'un champ magnétique, il est dangereux d'étendre trop loin les résultats des théories et des expériences élémentaires, ceci étant dû à l'insuffisance des résultats fondamentaux dans cette branche de la Physique.

Cette remarque s'applique autant à ma propre publication qu'à celle de M. Sommeria.

Manuscrit reçu le 13 juin 1951.

RÉPONSE DE M. SOMMERIA.

Je m'excuse très vivement auprès de M. Cassignol pour l'omission de la référence à la publication dans laquelle il a décrit, pour la première fois, le principe de l'extraction annulaire des ions.

D'autre part, j'ai mentionné dans mon article que la forme de source d'ions décrite est avantageuse aussi bien pour la production des ions que pour leur extraction.

Je tiens enfin à préciser que le rendement d'ionisation particulièrement grand que l'on peut attendre de cette disposition devrait permettre un fonctionnement à très basse pression et non en régime de décharge.

SPECTROMÈTRE A RAYONS β A LENTILLE MAGNÉTIQUE

Par PIERRE HUBERT,
Laboratoire de Synthèse atomique du C. N. R. S.

Le but de cette lettre est d'indiquer succinctement les caractéristiques d'un spectromètre à rayons β à lentille magnétique réalisé et mis au point au Laboratoire de Synthèse atomique d'Ivry et qui est utilisé depuis décembre 1950 à différentes études dont certaines ont été déjà publiées [1].

L'appareil en question est du type à lentille magnétique épaisse et sans fer. Les dimensions extérieures du bobinage étant : $\varnothing = 26$, $\varnothing = 44$, $l = 53$ cm, alors que la distance source-compteur est égale à 58 cm.

La bobine est constituée par huit doubles galettes de ruban de cuivre pesant au total 300 kg, intercalées avec des flasques refroidies par circulation d'eau. Il est possible de dissiper en permanence 12 kW, ce qui permet de focaliser des particules de moment $H\rho = 2{,}5 \cdot 10^4$ Γ. cm (soit environ 6,5 MeV pour des électrons).

Le système de diaphragmes utilise le phénomène de focalisation annulaire décrit pour la première fois par Witcher et que j'avais proposé d'appliquer à ce type d'appareil dès 1947 [2]. L'addition de quelques

diaphragmes supplémentaires suivant le principe exposé dans une Note précédente [3] a permis d'obtenir une amélioration des caractéristiques. Pour fixer avec précision la position des diaphragmes, les trajectoires électroniques ont été photographiées suivant la méthode indiquée par Slatis et Siegbahn [4]. Cette détermination a été faite pour trois sources différentes de diamètre 10, 6 et 2 mm pour lesquelles ont été usinés les diaphragmes correspondants.

Le pouvoir collecteur qui est d'environ 2,5 pour 100 reste le même dans les trois cas, pour des raisons pratiques, si bien que seul le dispositif utilisé pour la source de 2 mm correspond aux conditions optima théoriques. Dans ces conditions, les pouvoirs séparateurs effectivement observés sont respectivement de 3,3, 2 et 0,6 pour 100.

Pour évaluer l'intérêt de ce type d'appareil, on peut calculer l'expression $WM\frac{N_w}{N}$ que j'avais proposée dans un article précédent [2]. La valeur trouvée est égale à 8, en utilisant les mêmes unités que dans le tableau de la page 175.

On peut également utiliser les critères de qualité proposés par Persico et Geoffrion dans un article où ils passent en revue les appareils les plus récents [5]. En utilisant les notations de ces auteurs, on trouve $\Phi = 8{,}45.10^{-2}$, $\psi = 32.10^{-2}$ pour la source de 2 mm et $\Phi = 2{,}9.10^{-2}$, $\psi = 13{,}5.10^{-2}$ pour la source de 1 cm.

Il convient de remarquer que, en dépit de ces excellentes caractéristiques, le type de bobinage choisi ainsi que l'absence de fer rendent la construction de l'appareil particulièrement économique.

Ce travail a été effectué grâce à une bourse du C. N. R. S. sous la direction de M. le Professeur F. Joliot.

[1] HUBERT P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 2201.
[2] HUBERT P. — *J. des Rech. du C. N. R. S.*, 1947, n° 3, 165.
[3] HUBERT P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1464.
[4] SLATIS H. et SIEGBAHN K. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1955.
[5] PERSICO E. et GEOFFRION C. — *Rev. Sc. Instr.*, 1950. **21**, 945.

Manuscrit reçu le 16 juin 1951.

LE SPECTRE INFRAROUGE DE H_2S A 1,6 μ.

Par Mme R. MATHIS-NOËL,
Laboratoire de Physique du P. C. B.

Le spectre d'absorption de H_2S dans la région de 1,6 μ a déjà été étudié récemment par Allen, Cross et Wilson [1]. Il a été obtenu ici, avec une résolution qui semble meilleure, au moyen d'un spectrographe à réseau « échelette » (nombre de traits par centimètre : 815; largeur : 7,2 cm) et à cellule au sulfure de plomb, décrit précédemment [2]. La cuve d'absorption avait 138 cm de long et était remplie de gaz à la pression atmosphérique. Les fentes d'entrée et de sortie du spectrographe étaient ajustées à la même largeur (0,05 mm; pouvoir de résolution de l'ensemble : 1 cm⁻¹).

On remarque nettement sur le spectre (*fig.* 1) les branches *P*, *Q*, *R*. La branche *Q* est très intense, ce qui permet de conclure, d'après Dennison [3], que cette bande est du type A d'une molécule toupie asymétrique, c'est-à-dire une bande pour laquelle la variation du moment électrique a lieu suivant l'axe de plus petit moment d'inertie.

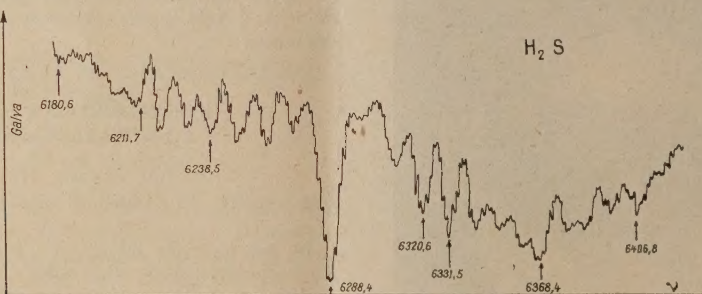


Fig. 1.

On observe, entre 6 180 cm⁻¹ et 6 407 cm⁻¹, 160 composantes de vibration-rotation. La méthode indiquée par King, Hainer et Cross [4] permet de faire une analyse complète de cette bande qui ne peut être donnée ici.

[1] ALLEN H. C. Jr, CROSS P. C. et WILSON W. K. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 691.
[2] MATHIS Mme R., BOSSON F., GAUTHIER G. et LARNAUDIE M. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 300.
[3] DENNISON D. M. — *Rev. Mod. Phys*, 1931, **3**, 280.
[4] KING, HAINER et CROSS. — *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**, 27.

Manuscrit reçu le 18 juin 1951.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. 140442 IMP. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1951.